Série A, Orsay
N° d'ordre :
3

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
CENTRE D'ORSAY

pour obtenir le titre de
DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

You Hing TCHAO

1re *THÈSE*

Double résonance dans différents champs directeurs

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 17 Novembre 1962 devant la Commission d'examen :

MM. KASTLER — *Président*
GRIVET, BERTEIN — *Examinateurs*

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1963

Publiées avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Série A, Orsay
N° d'ordre :
3

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

CENTRE D'ORSAY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

You Hing TCHAO

1re *THÈSE*

Double résonance dans différents champs directeurs

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 17 Novembre 1962 devant la Commission d'examen :

MM.	KASTLER	*Président*
	GRIVET	*Examinateurs*
	BERTEIN	

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1963

Publiées avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen ..... M. ZAMANSKY.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay)
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.)
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN	T	Biol animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et Sédim.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).
R. LUCAS	T	Recherches physiques.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique Enseignement.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérim. des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théoric des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie macromolécul
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.
J.-P. MATHIEU ...	T	Physique (Optique).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.)
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonct. et topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay)
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
CHOUARD	T	Physiologie végétale
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral.
NORMANT	T	Synthèse organique générale.
BÉNARD	T	Chimie minérale.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ	T	Statistiques mathémat.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale.
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle LE BRETON ..	T	Physiologie de la nutrition.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.)
PISOT	T	Techniques mathématiques de la physique
ROCH	T	Géologie.
SCHATZMAN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT ...	T	Physique théorique.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.)
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.
BRUSSET	T	Chimie systématique.
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
Mme HUREL-PY ...		Biologie végétale (P.C.B.).
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
BRUN	T	Mécan. théorique des fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique.
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (Agrég.).
Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.)
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T	Physique électricité.
J.-E. DUBOIS	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
A MICHEL	T	Chimie minérale (Orsay).
OLMER	T	Énergétique générale.
ROUAULT	T	Électricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER	T	Physiologie comparée.
CAMUS	T	Physiologie végétale (B.M.P.V.).
CASTAING	T	Physique (Orsay).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
NOIROT	T	Évolution des êtres organisés.
PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay).
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMAN	T	Chimie théorique.
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
TONNELAT	T	Biologie physico-chim
VILLE	T	Économétrie.
WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
DODE	T	Chimie (Orsay).
FREYMANN	T	Recherches physiques.
GUINOCHET	T	Biol. végét. (S.P.C.N.) (Orsay).

PROFESSEURS *(suite)*

ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
Mlle JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
G. LUCAS	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie physique.
BERTHELOT	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay).
BRICARD	T	Météorologie et physique de l'atmosphère.
Mme ALBE-FESSARD	T	Psychophysiologie.
FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay).
M. JULIA		Études des mol. naturelles complexes.
LENDER	T	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
MAGAT		Physicochimie des radioéléments.
Mlle QUINTIN	T	Électrochimie.
MONOD	T	Chimie du métabolisme
BENOIT	T	Physiol. anim. (Orsay).
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
HAÏSSINSKY	T	Radiochimie.
LEMÉE	T	Physiol. vég. (B.M.P.V.) (Orsay).
GUÉRIN	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay)
M. CHATELET	T	Chimie (P.C.B.).
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).
MATTLER	T	Physique (S.P.C.N.)
L. MICHEL		Physique théor. des hautes énergies (Orsay).
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay).
BERTEIN	T	Électronique (Orsay).
BOUISSIÈRES		Chimie des radioéléments (Orsay).
Mme COUTURE	T	Thermodynamique et mécanique physique.
ELLENBERGER	T	Géologie appliquée sur le terr.
FRANC		Biol. animale (P.C.B.).
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).
STOLKOWSKI		Physiologie générale.
ACHER		Chimie biol. (Orsay).
BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.)
BEAUMONT		Biologie animale (S.P.C.N.)
BLAMONT	T	Geophysique ionosphère
BOURREAU		Botanique.
D. CURIE		Physique (M.G.P.).
DURAND-DELGA ...		Géologie.
FRÉON	T	Chimie organique (Orsay).
HELLER	T	Physiologie végétale.
TORTRAT	T	Calcul des probabilités.
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.)
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.).
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire
Mlle FOURCROY ...		Biol végétale (S.P.C.N.).
Mme CHOQUET-BRUHAT	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
Mlle VEIL		Physiologie générale
LWOFF	T	Microbiologie.
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale.
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires.
BROCHARD	T	Physique P.C.B. (Orsay).
CABANNES	T	Mécanique générale.
LESIEUR	T	Mathématiques M.P.C. (Orsay).
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
CAIRE		Géographie phys. et Géol. dynamique.
COMOLET	T	Mécanique des fluides
CORABŒUF		Physiologie animale.
DELLOUE		Physique de l'exosphère.
GORENFLOT		Botanique II (Orsay).
HOUILLON		Biologie animale (P.C.B.)
J. JULLIEN		Chimie (P.C.B.).
MALGRANGE	T	Techn. math. de la Phys.
OLIVIER		Anthropologie.
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay).
BLANC-LAPIERRE ..		Phys. E.N.S. (Orsay).

Secrétaire Général ..... R. POULLAIN

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Électronique et de Radioélectricité de la Faculté des Sciences de Paris.

Que M. le Professeur P. Grivet, Directeur de ce Laboratoire, veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à M. le Professeur F. Bertein pour l'aide qu'il m'a apportée dans ses séminaires théoriques.

Mes remerciements s'adressent aussi à toute l'équipe de résonance, plus particulièrement à M. J. Hervé pour l'entraide dont mon travail a bénéficié, ainsi qu'aux Techniciens des ateliers de mécanique et de câblage, particulièrement M. Laurençon.

Enfin je remercie les personnes qui ont contribué à l'impression de cette thèse : Mme Chervin, Mme Giordano et MM. Goncalves et Guerber.

Laboratoire d'Electronique et de Radioélectricité de la Faculté des Sciences de Paris
(Professeur P. Grivet)
1, rue Victor-Cousin, Paris 15e

DOUBLE RÉSONANCE DANS DIFFÉRENTS CHAMPS DIRECTEURS

Par

M. YOU HING TCHAO

INTRODUCTION

L'étude de la R. M. N. est rendue difficile par la petitesse du signal, en particulier pour les corps à l'état solide dont le temps de relaxation spin-spin T_2 *des noyaux est généralement petit* ($T_2 \simeq 10^{-4}$ *sec.).*

En 1952, Overhauser [1] a démontré théoriquement qu'on peut augmenter artificiellement l'intensité du signal de R. M. N. des métaux en saturant la transition électronique des électrons de conduction ; le facteur d'amplification ainsi obtenu est de $P \simeq \frac{\gamma_e}{\gamma_n}$. *Abragam [2] et Solomon [3] (1955) ont généralisé la théorie de Overhauser en traitant le problème de l'interaction de deux systèmes de spins dans un corps quelconque. Ils ont prévu que suivant le type de couplage électron-noyau, et le signe des rapports gyromagnétiques* γ_e *et* γ_n, *la technique de la double résonance donnera des effets différents (l'effet Overhauser direct ou inversé, etc.).*

Le facteur d'amplification calculé théoriquement est :

$$P = 1 + \rho f \frac{\gamma_B}{\gamma_A} \qquad \text{avec } \gamma_B \gg \gamma_A$$

f étant un coefficient dit « coefficient de fuite » ; défini par Abragam :

$$f = 1 - \frac{T_1}{(T_1)_0}.$$

T_1 : *temps caractérisant la relaxation spin-réseau des spins* $\vec{A}$ *par l'intermédiaire des spins* $\vec{B}$.
$(T_1)_0$: *temps caractérisant les autres modes de relaxation des spins* $\vec{A}$.

ρ *étant un coefficient dépendant du type de couplage :*
$\rho = -1$ *pour le type d'interaction scalaire ;*
$\rho = 1/2$ *pour le type d'interaction dipolaire dynamique.*

Depuis cinq ans, de nombreuses expériences de D. R. ont permis de vérifier ces prévisions et d'utiliser les possibilités très intéressantes de cette nouvelle technique.

Intérêt de la technique de la D. R.

1 **Dans le domaine de la recherche fondamentale. — 1-1 Amplification de l'intensité du signal de R. M. N. permettant d'observer la R. M. N. même dans un champ directeur faible.**

a) Cas où il n'y a pas de structure hyperfine : Le coefficient d'amplification est le même en champ directeur fort qu'en champ directeur faible $P = \frac{\gamma_e}{\gamma_n}$.

b) Cas où il y a structure hyperfine.

b-1 *En champ directeur fort :* Le coefficient d'ampli-

fication pour la saturation d'une transition électronique est de :

$$P \simeq \frac{1}{2I+1} \cdot \frac{\gamma_e}{\gamma_n}.$$

b-2 *En champ directeur voisin de zéro :* Le coefficient d'amplification [4] pour la saturation d'une transition électronique est de :

$$P \simeq \frac{1}{2I+1} \frac{\Delta\nu}{\nu_e} \frac{\gamma_e}{\gamma_n}$$

$\Delta\nu$ étant la fréquence de séparation en champ nul, en général $\Delta\nu \gg \nu_e$ (ν_e fréquence de Larmor électronique).

La polarisation obtenue peut alors être très grande surtout en champ directeur très faible ($H_0 \simeq 0$).

1-2 **Possibilité de déterminer le type de couplage ou le signe de γ_n.** — *a)* Si l'on connaît le signe (+ ou —) de γ_n du système des spins nucléaires étudiés, le signe du coefficient d'amplification obtenu par D. R. donnera des indications sur le type de couplage électron-noyau.

b) Inversement, la D. R. permet de déterminer le signe de γ_n pour un type de couplage donné (contact, dipolaire, etc.).

1-3 **Étude du mécanisme de la relaxation entre les spins nucléaires et le réseau.** — Nous verrons que la comparaison du coefficient d'amplification obtenu par la technique de la polarisation dynamique avec celui prévu par la théorie de la D. R. nous permet de mieux connaître le mécanisme de relaxation spin-réseau des spins nucléaires. On verra ensuite que l'importance du mécanisme de relaxation des noyaux par l'intermédiaire des électrons est différent dans des champs directeurs différents.

2 **Dans le domaine de la recherche appliquée.** — L'effet Overhauser inversé permet de réaliser :

a) Générateur de fréquence à faible bruit (maser).

b) Des magnétomètres utilisant cet effet maser [5].

But de mes expériences. — La D. R. a déjà fait l'objet de nombreux travaux, mais spécialisés les uns en champ fort (les plus nombreux), les autres en champ faible. J'ai fait ici une étude systématique de l'influence du champ directeur (qui varie de 10 à 3 300 Oe) sur les effets observés avec une même substance.

Pour préparer les expériences de D. R. j'ai commencé par étudier :

1 La R. M. simple en champ directeur faible ($0 < H_0 < 20$ Oe) de l'ion nitrosodisulfonate $NO(SO_3)_2^{--}$.

1-1 Solution diluée-structure hyperfine résolue.

1-2 Solution concentrée-structure non résolue.

2 L'influence du champ directeur sur la largeur de raie du D. P. P. H. en poudre cristallisée dans le benzène.

Mes études de D. R. proprement dites ont porté sur le D. P. P. H. à l'état solide d'une part, en solution dans le benzène d'autre part.

Ce mémoire comporte essentiellement trois parties :

Chapitre premier : Théorie fondamentale de la D. R. avec des rappels indispensables sur la R. M. simple.

Chapitre II : Détection. Appareillages et étude expérimentale de la R. M. simple dans différents champs directeurs.

Chapitre III : Appareillage et étude expérimentale de la D. R. dans différents champs directeurs.

CHAPITRE PREMIER

THÉORIE FONDAMENTALE DE LA DOUBLE RÉSONANCE

Ce chapitre consiste essentiellement en une mise au point théorique sur la D. R. Avant d'aborder ce sujet, je rappelle quelques notions fondamentales sur la R. M. simple.

I. — Résonance magnétique simple

1-1 **Point de vue quantique : Généralités.** — Chaque noyau a un moment magnétique $\vec{\mu}_n$ et un moment cinétique $\hbar\,\vec{I}$, $\vec{I}$ étant le spin du noyau, $\hbar = 2\pi h$, h étant la constante de Planck. On appelle rapport gyromagnétique γ_n le rapport du moment magnétique au moment cinétique du noyau :

$$\gamma_n = \frac{\mu_n}{\hbar I}$$

pour les protons $I = 1/2$ et $\gamma_n/2\pi = 4{,}2577$ kc/Oe.

1-1-1 **Niveaux Zeeman.** — Plaçons ce noyau dans un champ magnétique H_0 constant, il possède une énergie potentielle $-\gamma_n\hbar\vec{I}\vec{H}_0$ ou encore $-\gamma_n\hbar H_0 m_I$, m_I étant le nombre quantique magnétique de $\vec{I}$ qui peut prendre les $(2I+1)$ valeurs : $I, I-1 \ldots -I+1$,

— I. La figure I-1 montre le modèle vectoriel des états propres du système avec les valeurs propres m_I pour $I = 1/2$ et $I = 3/2$. Il en résulte une série de niveaux d'énergie équidistants, séparés par l'intervalle de $\gamma_n \hbar H_0$; ce sont des niveaux Zeeman (fig. I-2).

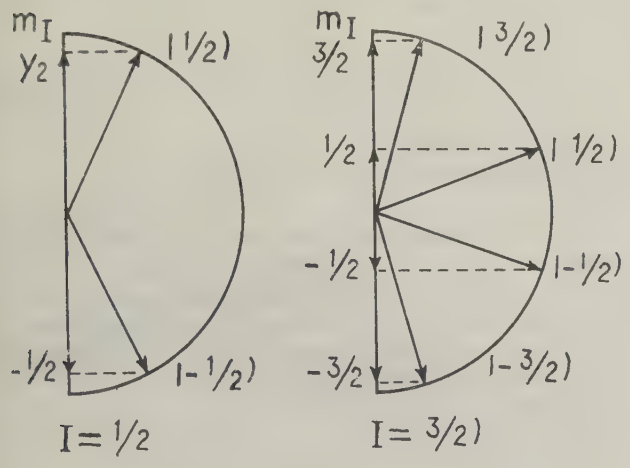


FIG. I-1.

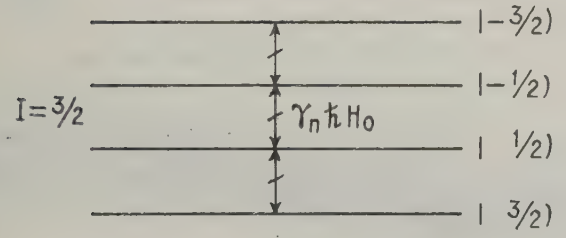


FIG. I-2.

I-1-2 **État fondamental et état excité des niveaux Zeeman.** — L'état fondamental est l'état d'énergie potentielle le plus bas des niveaux Zeeman — $\gamma_n \hbar H_0 m_I$. Il correspond donc à :

$m_I = +$ I, on l'appelle état parallèle de symbole $|+\rangle$ si $\gamma_n > 0$;

$m_I = -$ I, on l'appelle état anti-parallèle de symbole $|-\rangle$ si $\gamma_n < 0$;

les autres s'appellent « états excités ».

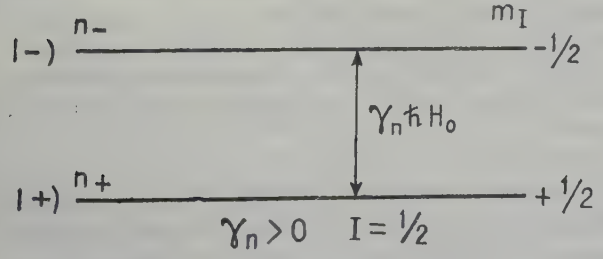


FIG. I-3.

I-1-3 **Population.** — Posons $I = 1/2$ nous avons donc deux états d'énergie, posons $\gamma_n > 0$ l'état fondamental est l'état parallèle $|+\rangle$ de population n_+ ; l'état excité est l'état anti-parallèle $|-\rangle$ de population n_- (fig. I-3).

D'après la statistique de Boltzmann (la population d'un niveau d'énergie E est proportionnelle à $e^{-\frac{E}{KT}}$), l'état fondamental est toujours le plus peuplé à l'équilibre thermique :

$$\frac{n_+}{n_-} = \frac{E_{|-\rangle} - E_{|+\rangle}}{\text{Exp KT}} = \text{Exp}\ \frac{\gamma_n \hbar H_0}{KT}.$$

I-1-4 **Relaxation.** — L'équilibre thermique des spins se rétablit grâce à des processus de relaxation permis, soit $W_{|+\rangle \to |-\rangle}$ et $W_{|-\rangle \to |+\rangle}$ les probabilités de transition par unité de temps sous l'effet de la relaxation de l'état $|+\rangle$ à $|-\rangle$ et $|-\rangle$ à $|+\rangle$ respectivement. A l'équilibre :

$$n_+ W_{|+\rangle \to |-\rangle} = n_- W_{|-\rangle \to |+\rangle}$$

$$\frac{W_{|-\rangle \to |+\rangle}}{W_{|+\rangle \to |-\rangle}} = \frac{n_+}{n_-} = \text{Exp}\ \frac{\gamma_n \hbar H_0}{KT}.$$

Ce qui montre que les transitions de l'état excité à l'état fondamental sont plus probables que les transitions inverses.

I-1-5 **Aimantation nucléaire statique d'un système de noyaux identiques de spins $\vec{I}$ de nombre N.** — a) *Moment magnétique résultant :*

$$M_0 \simeq \frac{N \gamma_n^2 \hbar^2 H_0}{3KT} I(I+1).$$

b) *Polarisation :*

$$P_0 = \frac{M_0}{N \gamma_n \hbar I} = \frac{\gamma_n \hbar H_0}{3KT}(I+1).$$

On voit que la polarisation nucléaire est d'autant plus grande que :

1) Le champ directeur est grand.
2) La température T est basse.
3) Le rapport gyromagnétique γ_n est grand.

L'intérêt de la D. R. sera de donner au noyau un γ_n effectif beaucoup plus grand que son γ_n naturel, d'où une polarisation dite « dynamique » bien supérieure à la polarisation statique calculée ici.

I-1-6 **Condition de résonance pour un système unique de spins.** — Les transitions susceptibles d'être excitées par un champ *r.f.* de pulsation ω, dirigé perpendiculairement au champ directeur H_0, obéissent à la règle de sélection $m_I = \pm 1$ et chaque transition met en jeu un quantum d'énergie :

$$\gamma_n \hbar H_0 = h\nu_0 \qquad \text{ou} \qquad \omega_0 = \gamma_n H_0$$

ν_0 étant la fréquence de précession de Larmor. Cette

relation $\omega_0 = \gamma_n H_0$ est la condition fondamentale de la résonance.

1-1-7 **Fréquence de résonance pour deux systèmes de spins $\vec{I}$ et $\vec{J}$ couplés par interaction de contact $A\vec{I}.\vec{J}$.** — Nous rencontrerons ce cas dans l'étude de radicaux paramagnétiques ($NO(SO_3)_2^{--}$) contenant des noyaux d'azote N ($I = 1$) dont le spin est fortement couplé au spin $\vec{S}$ électronique du radical.

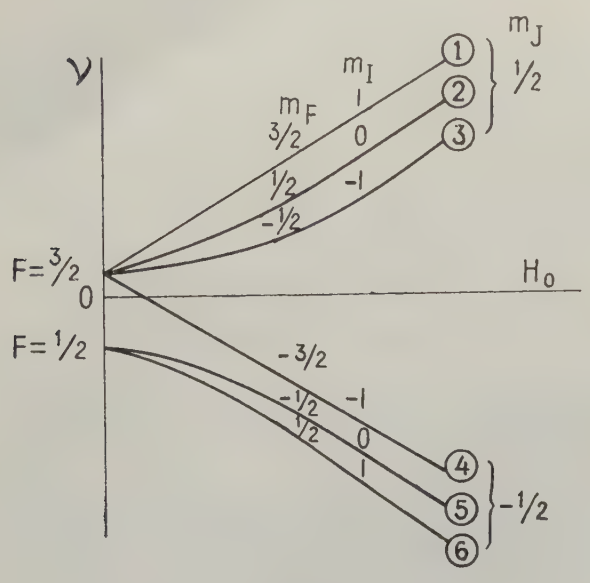


FIG. 1-4.

Les niveaux d'énergie, pour un champ directeur extérieur de grandeur quelconque sont donnés par les formules de Breit-Rabi [6] (fig. 1-4). Dans notre cas ($J = 1/2$) la formule de Breit-Rabi s'écrit :

$$W_{(Fm_F)} = -\frac{\Delta W}{2(2I+1)} + \frac{\mu_n H_0 m_F}{I} \pm \frac{\Delta W}{2}\sqrt{1+\frac{4m_F}{2I+1}x+x^2}$$

avec :

$$\Delta W = \hbar\Delta\nu \qquad \text{et} \qquad x = \frac{g_J - g_I}{\Delta W}\mu_0 H_0$$

$\vec{F}$ étant le moment magnétique résultant des moments $\vec{I}$ et $\vec{J}$ ici : $F = I \pm 1/2$;

m_F étant la projection de $\vec{F}$ sur le champ directeur, peut prendre $2F + 1$ valeurs de F, $F - 1 \ldots - F + 1$, $- F$;

ΔW étant l'énergie de séparation au champ directeur nul ;

g_J et g_I étant les facteurs de Lande électronique et nucléaire respectivement.

μ_0 étant le magnéton de Bohr.

On voit que dans un champ directeur très faible notamment pour $H_0 \simeq 0$ la pulsation de la transition électronique Ω est beaucoup plus grande que la pulsation de Larmor $\omega_e = \gamma_e H_0$. Elle conduit à une valeur de la polarisation dynamique moyenne $\langle S_z \rangle$ des spins électroniques beaucoup plus grande qu'en l'absence de structure hyperfine :

$$\langle S_z \rangle \simeq \frac{1}{2I+1}\frac{\Omega}{\omega_e} S_0$$

S_0 étant la polarisation à l'équilibre thermique. Ce sera un domaine intéressant d'application de la D. R.

1.2. **Modèle de Bloch (Méthode du tièdre tournant).** — Les équations de Bloch calculées suivant la méthode du tièdre tournant, lorsqu'on applique un champ directeur constant H_0 dirigé suivant l'axe de z du tièdre fixe *oxyz*, et un champ tournant H_1 de pulsation ω suivant l'axe *u* du tièdre tournant *ouvz*.

L'équation de Bloch s'écrit dans le cas général :

$$\dot{\vec{M}} = \vec{M} \wedge (\delta\vec{\omega} + \gamma\vec{H}_1) - \frac{\vec{M} - \chi_0\vec{H}}{T}$$

avec :

$$\delta\omega = \omega_0 - \omega \qquad \text{et} \qquad \vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{H}_1.$$

$\frac{M - \chi_0\vec{H}}{T}$ étant le terme d'amortissement représentant la valeur de composantes :

$$\frac{u - \chi_0 H_1}{T_2}, \qquad \frac{v}{T_2}, \qquad \frac{M_z - \chi_0 H_0}{T_1}.$$

T_1 : temps de relaxation longitudinal. — C'est la constante de temps du retour exponentiel de la composante M_z de $\vec{M}$ à sa valeur d'équilibre M_0, lorsqu'on supprime brusquement le champ *r.f.* Elle caractérise le temps de relaxation spin-réseau, la relaxation spin-réseau consistant en des échanges d'énergie entre les spins et les vibrations thermiques du réseau.

T_2 : temps de relaxation transversal. — C'est la constante de temps du retour de la projection de $\vec{M}$ sur le plan $xOy(\vec{M}_\perp)$ à sa valeur d'équilibre ($M_\perp = 0$). Elle caractérise le temps de relaxation spin-spin. La relaxation spin-spin consistant en des échanges d'énergie internes entre les spins, elle ne modifie pas l'énergie totale du système.

1-2-1 **Cas d'un champ fort : $H_0 \gg H_1$.** — Bloch a négligé H_1 dans le terme d'amortissement en régime permanent ($\dot{\vec{M}} = 0$). Les équations de Bloch se résolvent alors facilement dans le trièdre tournant :

$$\text{I}\quad\begin{cases} u = \dfrac{\gamma H_1 \delta\omega T_2^2}{1 + (\delta\omega T_2)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0 \\ v = \dfrac{\gamma H_1 T_2}{1 + (\delta\omega T_2)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0 \\ M_z = \dfrac{1 + (\delta\omega T_2)^2}{1 + (\delta\omega T_2)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0. \end{cases}$$

1-2-2 **Cas d'un champ faible : H_0 et H_1 de même ordre.** — Si H_1 n'est plus négligeable devant H_0, on est obligé de tenir compte de H_1 dans le terme d'amortissement ; d'autre part, lorsque $H_0 \leqslant 1/\gamma T_2$ (la demi-largeur à mi-hauteur de la raie de R. M.), Abragam [8] a montré que $T_1 = T_2 = T$. La solution pour le régime permanent s'écrit :

$$\text{II}\quad\begin{cases} u = \chi_0 H_1 \dfrac{1 + \omega_0 \delta\omega T^2 + (\gamma H_1 T)^2}{1 + (\delta\omega T)^2 + (\gamma H_1 T)^2} \\ v = \chi_0 H_1 \dfrac{\omega T}{1 + (\delta\omega T)^2 + (\gamma H_1 T)^2} \\ M_z = \chi_0 \left[H_0 + \dfrac{(\omega/\gamma)(\gamma H_1 T)^2}{1 + (\delta\omega T)^2 + (\gamma H_1 T)^2} \right]. \end{cases}$$

Dans ces deux cas (I) (II) les solutions de l'équation de Bloch donnent les composantes de $\vec{M}$ dans le trièdre mobile ; on voit donc que les composantes M_x et M_y de $\vec{M}$ dans le trièdre fixe sont des fonctions sinusoïdales de pulsation ω. Elles sont reliées à u et v par la relation :

$$M_\perp = M_x + iM_y = (u - iv)e^{i\omega t}.$$

1-2-3 **Propriétés des équations de Bloch.** — a) *Susceptibilité :*

$$\chi_\perp = \frac{M_\perp}{H_1} = \chi'_\perp - i\chi''_\perp$$

avec :

$$\chi'_\perp = \frac{u}{H_1} \qquad \text{et} \qquad \chi''_\perp = \frac{v}{H_1}.$$

b) *Absorption et dispersion.* — H_1 étant appliqué sur l'axe Ou, l'énergie cédée par le champ H_1 par unité de temps est :

$$\frac{dW}{dt} = -M_\perp \frac{dH_1}{dt}$$

donc déphasé de $\pi/2$ par rapport à l'axe Ou ; autrement dit, la composante v est proportionnelle à l'énergie absorbée ; sa variation en fonction de ω (ou H_0) représente donc la courbe d'absorption, tandis que la composante u indique les variations d'induction sous forme d'une courbe de dispersion (fig. 1-5).

L'amplitude de la composante v est maximum à résonance ($\delta\omega = \omega_0 - \omega = 0$) :

$$\hat{V}_{max} = \frac{\gamma H_1 T_2}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0.$$

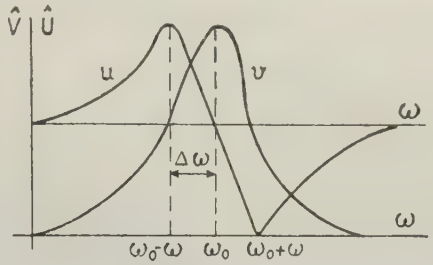


FIG. 1-5.

L'amplitude de la composante u est nulle à la résonance, elle est maximum pour :

$$\omega_0 - \omega = \pm \frac{1}{T_2} \sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$$

$$\hat{U}_{max} = \pm \frac{\gamma H_1 T_2}{2(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}} M_0.$$

c) *Loi de la saturation.* — On voit que, lorsqu'on fait croître H_1, l'amplitude $\hat{V}$ croît d'abord, passe par un max. lorsque $H_1 = \dfrac{1}{\gamma\sqrt{T_1 T_2}}$ puis décroît et tend vers zéro

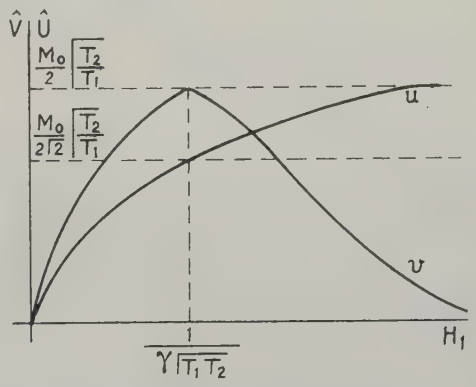


FIG. 1-6.

quand H_1 tend vers l'infini ; c'est le phénomène de saturation. Au contraire $\hat{U}$ croît constamment avec H_1 et tend vers une valeur asymptotique $\dfrac{M_0}{2}\sqrt{\dfrac{T_2}{T_1}}$ (fig. 1-6).

d) *Forme de raie.* — Le modèle de Bloch prévoit une forme de raie lorentzienne :

$$\hat{V} = \frac{\gamma H_1 T_2}{1 + (\delta\omega T_2)^2} M_0 = \frac{A}{1 + x^2}. \quad (\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1)$$

e) *Largeur de raie* (fig. 1-5). — La fonction $\hat{V}(\omega)$ représente une courbe d'absorption, sa demi-largeur à mi-hauteur est :

$$\Delta\omega = \frac{1}{T_2}.$$

2 Double résonance

Soient deux systèmes de spins $\vec{A}$ et $\vec{B}$ (tels que $\gamma_A \ll \gamma_B$) en interaction, les spins $\vec{B}$ ayant un temps de relaxation spin-réseau beaucoup plus court que le temps de relaxation direct spin-réseau du système $\vec{A}$. Si l'interaction entre $\vec{A}$ et $\vec{B}$ est suffisamment forte, le système des spins $\vec{A}$ se relaxe par l'intermédiaire des spins $\vec{B}$. La technique de double résonance permettra d'augmenter la polarisation des spins $\vec{A}$ en saturant la résonance des spins $\vec{B}$.

Cette polarisation dite « dynamique » peut être :

a) soit positive (c'est-à-dire de même sens que la polarisation statique mais plus grande), elle se traduit par l'effet « Overhauser » signal d'absorption des spins $\vec{A}$ amplifié ;

b) soit négative (c'est-à-dire plus grande en valeur absolue que la polarisation statique mais de sens opposé) elle se traduit par l'effet « Overhauser inversé ». Les spins $\vec{A}$ donnent un signal d'émission.

Le coefficient d'amplification de la polarisation dynamique maximum est proportionnel au rapport de leur facteur gyromagnétique γ_B/γ_A. Le signe de la polarisation dynamique et la valeur exacte du coefficient d'amplification dépendent :

a) du type d'interaction entre ces deux systèmes de spins ;

b) du signe respectif de leurs rapports gyromagnétiques γ_A et γ_B.

Nous allons donc passer en revue les différents cas possibles puis nous examinerons en particulier le cas (qui sera celui de nos expériences) où les spins $\vec{B}$ sont des spins électroniques $\gamma_B < 0$ et les spins $\vec{A}$ des spins des protons $\gamma_A > 0$ et $\frac{\gamma_B}{\gamma_A} \simeq -660$.

2.1 **Interprétation statistique de Kittel** [9]. — Nous utilisons le mode de raisonnement statistique de Kittel pour étudier ces différents cas possibles. Kittel a utilisé le fait que le rapport des populations de deux niveaux du spin $\vec{A}$ est toujours déterminé par le facteur de Boltzmann $e^{-\frac{E}{KT}}$, où E représente l'énergie échangée avec le réseau lorsque le spin $\vec{A}$ subit une transition entre les deux états. Nous calculerons donc cette énergie E d'abord en l'absence, puis en présence du champ *r.f.* saturant la résonance des spins $\vec{B}$. Le rapport de la polarisation dynamique à la polarisation statique donne en grandeur et signe le coefficient d'amplification.

Pour simplifier cette étude, on suppose que les spins $\vec{A}$ et $\vec{B}$ ont pour valeur A = 1/2, B = 1/2. Nous représenterons les états par les symboles habituels $|++\rangle$, $|+-\rangle$ et les populations des spins $\vec{B}$ et $\vec{A}$ dans l'état $|+-\rangle$ par exemple seront notées N_+, n_-, etc.

Suivant le signe des rapports gyromagnétiques γ_A et γ_B, ces états se rangeront suivant des ordres différents et l'état fondamental prendra le signe des γ (§ I-1-2). La figure I-7 donne les quatre cas possibles.

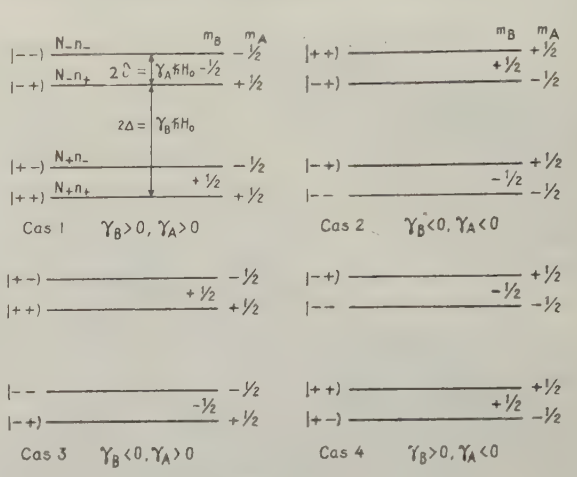


FIG. I-7.

Les raisonnements faits dans la suite seront tout à fait généraux ; à condition de considérer les énergies mises en jeu comme des quantités algébriques. Si l'on dit par exemple le réseau fournit l'énergie E, on l'indiquera par — E, de même, une énergie cédée E au réseau sera notée + E.

Double résonance dans des différents cas : 1) type d'interaction scalaire prédominant ;

2) type d'interaction « dipolaire dynamique » (dépendant du temps) ;

3) type d'interaction « dipolaire statique » (indépendant du temps) ;

2-1-1 **Type d'interaction scalaire prédominant.** — C'est le cas de l'effet Overhauser classique qu'on observe fréquemment pour les métaux et les radicaux libres (ou les électrons sont délocalisés par l'effet de fort échange). Les systèmes de spins $\vec{B}$ (électrons) et $\vec{A}$ (noyaux) interagissent par contact, la relaxation spin-réseau des spins $\vec{A}$ se fait principalement par intermédiaire des spins $\vec{B}$ (les électrons de conduction ou les électrons libres par exemple).

La forme de l'interaction est telle que le renversement d'un spin $\vec{A}$ s'accompagne d'un renversement simultané du spin $\vec{B}$:

$$W_{|+-\rangle \rightleftarrows |-+\rangle}$$

suivant le signe de γ_A et γ_B, quatre cas sont possibles (fig. I-7 *a*).

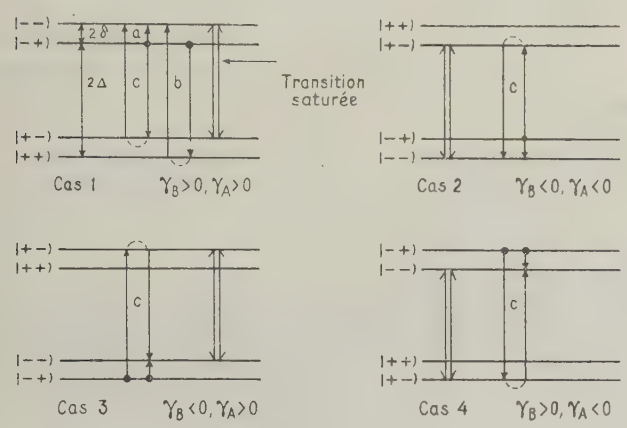


FIG. I-7 *a*.

On sait que par suite de ce type d'interaction la transition de relaxation $|+-\rangle \leftrightarrows |-+\rangle$ n'est plus interdite, tandis que la transition de relaxation entre les états $|--\rangle$ et $|++\rangle$ reste interdite par la règle de sélection ($\Delta m_A = 0$, $\Delta m_\uparrow = \pm 1$, $\Delta m_B = 0$, $\Delta m_A = \pm 1$). Faisons le bilan énergétique du réseau lorsque le spin A effectue par exemple une transition $|-+\rangle$ à $|--\rangle$. On sommera les énergies mises en jeu dans le mécanisme de relaxation spin-réseau des différents niveaux Zeeman. On voit (fig. I-7 *a*) que si un spin $\vec{A}$ part de l'état $|-+\rangle$ pour aboutir à $|--\rangle$ trois voies seraient *a priori* possibles.

a) $|-+\rangle \rightarrow |--\rangle$.
b) $|-+\rangle \rightarrow |++\rangle \rightarrow |--\rangle$.
c) $|-+\rangle \rightarrow |+-\rangle \rightarrow |--\rangle$.

Comme la transition de l'état $|++\rangle \rightarrow |--\rangle$ qui fait partir de la voie *(b)* reste interdit pour la règle de sélection elle n'échange donc pas d'énergie avec le réseau. Finalement il ne reste que les voies *(a)* et *(c)* qui permettent un échange d'énergie avec le réseau. Supposons qu'il y a une probabilité de f pour que la voie *(c)* soit empruntée lors de la transition du spin $\vec{A}$ de $|-+\rangle$ à $|--\rangle$, il y a donc une probabilité de $(1-f)$ qui passe par la voie *(a)*.

En l'absence d'énergie saturant les spins $\vec{B}$. — Lors d'une transition $|-+\rangle \rightarrow |--\rangle$ des spins $\vec{A}$, l'énergie reçue par le réseau est :

$$E_0 = -(1-f)2\delta + f[(2\Delta - 2\delta) - 2\Delta] = -2\delta = -\gamma_A \hbar H_0$$

d'où le rapport des populations :

$$\left(\frac{n_+}{n_-}\right)_0 = e^{-\frac{E_0}{KT}} = e^{\frac{\gamma_A \hbar H_0}{KT}} \simeq 1 + \frac{\gamma_A \hbar H_0}{KT} \qquad (\gamma_A \hbar H_0 \ll KT)$$

et la polarisation statique :

$$\langle A_0 \rangle = \frac{\left(\frac{n_+}{n_-}\right)_0 - 1}{\left(\frac{n_+}{n_-}\right)_0 + 1} \simeq \frac{\gamma_A \hbar H_0}{2KT}.$$

Lorsqu'on sature les transitions permises des spins $\vec{B}$ (flèche au trait gras), l'énergie nécessaire pour que les spins $\vec{B}$ reviennent à leur état initial, lors de la transition $|+-\rangle \rightarrow |--\rangle$ qui fait partie de la voie *(c)*, n'est plus empruntée au réseau mais au champ *r.f* (puisque celui-ci est suffisamment fort pour saturer la transition). L'énergie reçue par le réseau se réduit alors à:

$$E_S = -(1-f)2\delta + f(2\Delta - 2\delta) = f2\Delta - 2\delta = (f\gamma_B - \gamma_A)\hbar H_0$$

d'où :

$$\left(\frac{n_+}{n_-}\right)_S = e^{-\frac{E_S}{KT}} = e^{\frac{-(f\gamma_B - \gamma_A)\hbar H_0}{KT}} \simeq 1 - (f\gamma_B - \gamma_A)\frac{\hbar H_0}{KT}$$

et :

$$\langle A_S \rangle = \frac{\left(\frac{n_+}{n_-}\right)_S - 1}{\left(\frac{n_+}{n_-}\right)_S + 1} \simeq -(f\gamma_B - \gamma_A)\frac{\hbar H_0}{2KT}$$

le coefficient de la polarisation est alors (en grandeur et signe) :

$$P = \frac{\langle A_S \rangle}{\langle A_0 \rangle} = -\frac{f\gamma_B - \gamma_A}{\gamma_A} = 1 - f\frac{\gamma_B}{\gamma_A} \qquad (1)$$

On retrouve ici l'équation établie par Abragam pour ce type de couplage ($\rho = -1$).

On voit que :

a) *Si γ_A et γ_B sont de signe contraire :*

On obtient une polarisation positive (effet Overhauser direct).

b) *Si γ_A et γ_B sont de même signe :*

On obtient une polarisation négative (effet Overhauser inversé). Dans les deux cas le coefficient d'amplification en valeur absolue est égal au rapport des γ.

En résumé, lorsque la transition $|+-\rangle \rightarrow |--\rangle$ est saturée le spin $\vec{A}$ passant de l'état $|-+\rangle \rightarrow |--\rangle$ échange avec le réseau l'énergie correspondant à la transition $|-+\rangle \rightarrow |+-\rangle$, au lieu de celle $|-+\rangle \rightarrow |--\rangle$, on voit donc que la polarisation dynamique sera beaucoup plus grande que la polarisation statique. Pour avoir le signe relatif de ces deux polarisations il suffira de comparer le sens des deux transitions $|-+\rangle \rightarrow |--\rangle$ et $|-+\rangle \rightarrow |+-\rangle$.

La figure I-7 a montré de suite que :

a) Si γ_A et γ_B sont de signe contraire, ces deux transitions sont de même sens, et le coefficient d'amplification est positif.

b) Si γ_A et γ_B sont de même signe, les deux transitions sont de sens contraire et le coefficient d'amplification est négatif.

Exemples. — $\gamma_B < 0$ (électron libre), $\gamma_A > 0$ (proton) D. P. P. D. solide.

2-1-2 **Type d'interaction « dipolaire dynamique » (dépendant du temps).** — C'est généralement le cas d'une solution liquide contenant des ions paramagnétiques. $\vec{B}$ représentera les spins des ions paramagnétiques et $\vec{A}$ les spins des noyaux du solvant.

L'interaction de contact entre les spins $\vec{A}$ et $\vec{B}$ est alors faible devant leur interaction dipolaire. Par suite du mouvement Brownien leur position relative et par conséquent l'interaction fluctuent en fonction du temps.

Ce type d'interaction rend possibles les transitions de relaxation :

$$|++\rangle \leftrightarrows |--\rangle, \qquad |+-\rangle \leftrightarrows |-+\rangle$$

et :

$$|\pm -\rangle \leftrightarrows |\pm +\rangle.$$

Les probabilités de transition correspondantes sont respectivement proportionnelles aux nombres [2], [3] 12 : 2 : 3 ;
ou encore :

$$\frac{W_{|++\rangle \leftrightarrows |--\rangle}}{12} = \frac{W_{|+-\rangle \leftrightarrows |-+\rangle}}{2} = \frac{W_{|\pm -\rangle \leftrightarrows |\pm +\rangle}}{3}$$

suivant le signe de γ_B et γ_A, quatre cas sont possibles.

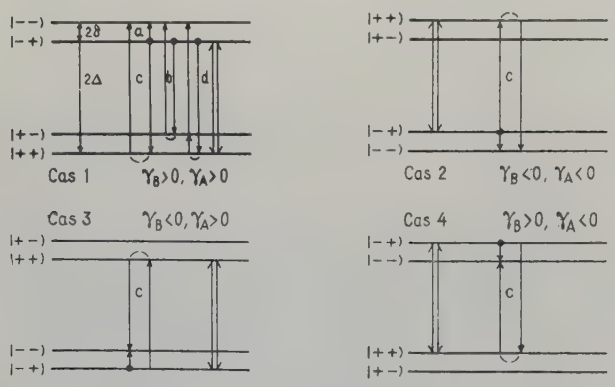


FIG. 1-7 *b*.

Dans ce cas, pour une transition des spins $\vec{A}$ de $|-+\rangle$ à $|--\rangle$ les voies possibles sont :

a) $|-+\rangle \rightarrow |--\rangle$.
b) $|-+\rangle \rightarrow |+-\rangle \rightarrow |--\rangle$.
c) $|-+\rangle \rightarrow |++\rangle \rightarrow |--\rangle$.
d) $|-+\rangle \rightarrow |++\rangle \rightarrow |+-\rangle \rightarrow |--\rangle$.

Les probabilités pour que ces différentes voies soient empruntées sont proportionnelles respectivement à $\frac{3}{20}$, $\frac{2}{20}$, $\frac{12}{20}$ et $\frac{3}{20}$ (résultat obtenu par les calculs de Abragam et Solomon [2] [3]).

En absence de champ *r.f.* saturant, à l'équilibre thermique, l'énergie totale reçue par le réseau au cours de la transition d'un spin $\vec{A}$ de $|-+\rangle$ à $|--\rangle$ est :

$$E_0 = -\frac{3}{20}(2\delta) + \frac{2}{20}[(2\Delta - 2\delta) - 2\Delta] + \frac{12}{20}[2\Delta - (2\Delta + 2\delta)] + \frac{3}{20}[2\Delta - 2\delta - 2\Delta] = -2\delta = -\gamma_A \hbar H_0$$

d'où :

$$\left(\frac{n_+}{n_-}\right)_0 = e^{-\frac{E_0}{KT}} = e^{\frac{\gamma_A \hbar H_0}{KT}} \simeq 1 + \frac{\gamma_A \hbar H_0}{KT} \qquad (\gamma_A \hbar H_0 \ll KT)$$

et :

$$\langle A_0 \rangle = \frac{\left(\frac{n_+}{n_-}\right)_0 - 1}{\left(\frac{n_+}{n_-}\right)_0 + 1} \simeq \frac{\gamma_A \hbar H_0}{2KT}$$

de même lorsqu'on sature les transitions permises des spins $\vec{B}$ l'énergie reçue par le réseau devient :

$$E_S = -\frac{3}{20}(2\delta) + \frac{2}{20}(2\Delta - 2\delta) - \frac{12}{20}(2\Delta + 2\delta) - \frac{3}{20}(2\delta) = -(\Delta + 2\delta) = -\left(\frac{\gamma_B}{2} + \gamma_A\right)\hbar H_0$$

d'où :

$$\left(\frac{n_+}{n_-}\right)_S = e^{-\frac{E_S}{KT}} = e^{\frac{\left(\frac{\gamma_B}{2} + \gamma_A\right)\hbar H_0}{KT}} \simeq 1 + \frac{\left(\frac{\gamma_B}{2} + \gamma_A\right)\hbar H_0}{KT}$$

et :

$$\langle A_S \rangle = \frac{\left(\frac{n_+}{n_-}\right)_S - 1}{\left(\frac{n_+}{n_-}\right)_S + 1} \simeq \left(\frac{\gamma_B}{2} + \gamma_A\right)\frac{\hbar H_0}{2KT}$$

le coefficient d'amplification est alors (en grandeur et signe) :

$$P = \frac{\langle A_S \rangle}{\langle A_0 \rangle} = \frac{\frac{\gamma_B}{2} + \gamma_A}{\gamma_A} = 1 + \frac{1}{2}\frac{\gamma_B}{\gamma_A} \qquad (2)$$

On voit que le signe de P est ici celui du rapport γ_B/γ_A tandis que le coefficient d'amplification en valeur absolue n'est que la moitié de celui obtenu avec une interaction de type scalaire ; à ce propos, on peut faire quelques remarques qualitatives :

a) Dans le cas du couplage scalaire, la relaxation directe spin $\vec{A}$-réseau est peu probable. Ici le couplage dipolaire dynamique entre $\vec{A}$ et $\vec{B}$ donne à cette relaxa-

tion une probabilité notable (3/20 en valeur relative). Ceci explique que le coefficient de la polarisation dynamique soit moins grand.

b) Comme dans le cas du couplage scalaire, les transitions $|+-\rangle \rightarrow |--+\rangle$ sont ici permises ; mais avec une probabilité relativement faible (2/20). Le calcul nous a montré relation (1) (2) que l'effet de la polarisation dynamique est de sens contraire dans les deux cas (scalaire et dipolaire). On peut donc penser que dans le cas du couplage dipolaire dynamique, l'effet des transitions $W_{|+-\rangle \rightleftarrows |-+\rangle}$ vient en déduction de l'effet global. L'effet global est en définitive principalement dû aux transitions $|++\rangle \rightleftarrows |--\rangle$ (la voie *c*). Pour obtenir le signe de la polarisation dynamique, il suffira de comparer le sens des transitions $|++\rangle \rightarrow |-+\rangle$ et $|-+\rangle \rightarrow |--\rangle$. La figure 1-7 *b* montre que :

1) Si γ_A et γ_B sont de signe contraire, les deux transitions sont de sens contraire et le signe de la polarisation dynamique est négatif.

2) γ_A et γ_B sont de même signe, les deux transitions sont de même sens et le signe de la polarisation dynamique est positif.

Exemple :

$$\underset{\text{électron}}{\gamma_B < 0}, \qquad \underset{\text{proton}}{\gamma_A > 0}.$$

Ce sera le cas dans nos expériences sur le D. P. P. H. en solution.

2.1.3 **Type d'interaction « dipolaire statique » (indépendant du temps).** — C'est généralement le cas des solides contenant des impuretés paramagnétiques suffisamment diluées pour qu'elles ne présentent pas d'interaction d'échange (ou très faible). La relaxation spin-réseau des spins $\vec{A}$ se produit aussi bien par les « flips » des spins $\vec{B}$ (transition $|+-\rangle \rightleftarrows |-+\rangle$) que pour les transitions typiquement dipolaires (transitions $|++\rangle \rightleftarrows |--\rangle$). Les transitions $|\pm-\rangle \rightleftarrows |\pm-\rangle$ sont peu probables par ce type d'interaction. Elles ne l'étaient dans le cas précédent qu'à cause du mouvement Brownien. On démontre [2] [9] que les probabilités des transitions de relaxation :

$$W_{|+-\rangle \rightleftarrows |-+\rangle} \quad \text{et} \quad W_{|++\rangle \rightleftarrows |--\rangle}$$

sont égales. Comme ces deux types de relaxation donnent des polarisations dynamiques de sens contraires (relation (1) et (2)) elles se compensent exactement ; il n'y a donc pas d'effet de polarisation dynamique pour ce type de couplage. Ce résultat a été démontré rigoureusement par Kittel [9] et Abragam [2].

Par contre, dans un solide où les centres paramagnétiques sont très concentrés et sont liés par une forte interaction d'échange, les considérations précédentes ne s'appliquent plus. Dans ce cas l'interaction d'échange se traduit par une forte délocalisation des spins électroniques et l'interaction de contact entre les noyaux et les électrons devient très considérable (beaucoup plus grande que l'interaction dipolaire). On revient alors au cas du paragraphe 2-1-1 (type d'interaction scalaire prédominant étudié précédemment) ; ce sera le cas dans nos expériences sur le D. P. P. H. solide, d'où $\gamma_B < 0$ (électron) et $\gamma_A > 0$ (proton). On obtient un effet Overhauser direct.

CHAPITRE II

DÉTECTION. APPAREILLAGES ET ÉTUDE EXPÉRIMENTALE EN RÉSONANCE MAGNÉTIQUE SIMPLE DANS DIFFÉRENTS CHAMPS DIRECTEURS

Avant d'aborder les expériences de D. R. dans différents champs directeurs, il nous a été indispensable d'effectuer des expériences de R. M. simple sur des radicaux libres dans des champs directeurs différents. En particulier il nous fallait connaître la fréquence de transition et la largeur de raie de la R. P. E. et la fréquence de transition de la R. M. N. dans un champ directeur donné.

1 Détection de la R. M.

Nous avons utilisé les procédés radioélectriques habituels pour observer la R. M. Pour cela nous plaçons l'échantillon étudié soit dans une cavité, soit à l'intérieur de la bobine d'induction L d'un circuit oscillant LC, résonnant sur la fréquence de transition $\omega_0 = \gamma H_0$ (H_0 étant le champ directeur).

Au moment de la résonance, il apparaît une composante $M_\perp$ du moment magnétique $\vec{M}$ dans le plan perpendiculaire au champ directeur, comme l'indique l'équation de Bloch. Ceci se traduit par l'existence d'une susceptibilité complexe de l'échantillon étudié de la forme :

$$\chi_\perp = \frac{M_\perp}{H_1} = \chi' - i\chi''$$

suivant que l'on mesure la composante de $M_\perp$ sur l'axe $\vec{Ou}$ ou $\vec{Ov}$, on obtient une réponse proportionnelle à χ' (forme dispersion) ou χ'' (forme absorption) respectivement.

1.1 **Généralités sur la détection de la R. M.** — 1-1-1 **Spectrographe autodyne.** — Dans un tel spectrographe l'échantillon est placé dans la bobine du circuit résonnant d'un auto-oscillateur. La variation de χ'' se traduit par une variation de niveau d'oscillation, tandis que la variation de χ' se traduit par variation de la fréquence d'oscillation. Plusieurs méthodes de détection sont possibles :

a) *Détection plaque.* — C'est le fonctionnement classique de l'autodyne, la plaque du tube détecte les variations du niveau d'oscillation du circuit oscillant, donc la variation du Q de la bobine excitatrice (la partie H. F. de tension plaque étant filtrée). Ainsi la détection par plaque ne peut donner qu'un signal d'absorption.

b) *Détection par la cathode* (fig. 2-1). — La cathode est couplée à un détecteur. Il est avantageux d'utiliser un détecteur synchrone [11]. Suivant que la fréquence de référence est en phase ou en quadrature de phase avec le signal, on obtient soit un signal d'absorption, soit un signal de dispersion.

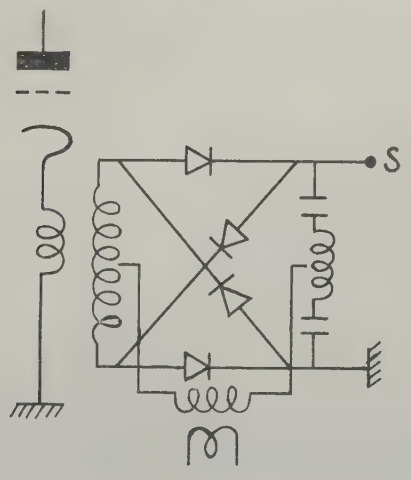


FIG. 2-1.

1-1-2 **Spectrographe à oscillateur et circuit résonnant distincts.** — En pratique, nous avons utilisé ce type de spectrographe pour des fréquences assez élevées ($f_0 > 200$ MHz), ici, l'oscillateur étant un générateur, et le circuit résonnant étant une cavité. L'échantillon est placé à l'intérieur de la cavité, à l'emplacement du champ *r.f* H_1 maximum. Plusieurs méthodes de détection sont possibles :

a) *Détection par une boucle de couplage dans la cavité.* — C'est une détection de la variation de Q de la cavité dont elle ne peut donner qu'un signal d'absorption. L'avantage de ce type de spectrographe est sa simplicité de montage ; toutefois il n'est applicable que dans le domaine de fréquence où la dimension de la cavité résonnante est assez grande ($f < 3\,000$ MHz) pour que l'introduction de la boucle excitatrice et celle de détection n'amortisse pas trop le Q de la cavité.

b) *Détection par pont (T_e magique par exemple) suivi d'un cristal détecteur.* — Suivant les conditions de réglage du Té magique on peut obtenir soit un signal d'absorption, soit un signal de dispersion.

2 Appareillages

Introduction :

Un montage de R. M. simple comporte essentiellement trois parties principales :

A) Champ directeur constant H_0.
B) Spectrographe de détection.
C) Champ de balayage.

Je décris ici les principaux organes, le fonctionnement et les caractéristiques des spectrographes que j'ai réalisées au laboratoire pour des expériences de R. M. simple dans des champs directeurs de différentes grandeurs.

2-1 **Champ directeur constant H_0.** — 2-1-1 **Champ directeur fort.** — Stabilisation de la source de tension des électro-aimants utilisés en R. M. (*Arch. Sc.*, vol. **11**, 1958).

Nous avons utilisé comme source de tension des électro-aimants un groupe générateur à excitation séparée. Pour obtenir un champ directeur relativement constant au cours des expériences de R. M., il est nécessaire de stabiliser la d. d. p. U aux bornes du groupe générateur au cours de son fonctionnement à charge variable. Pour cela je m'inspire du principe d'une alimentation stabilisée en tension. En effet, un groupe générateur à excitation séparée est assimilable à un transformateur à courant continu (fig. 2-2). Ainsi le courant I débité par la génératrice est fonction linéaire du courant d'excitation i_e, tout au moins en fonctionnement normal du groupe générateur (fig. 2-3) :

$$I = \alpha(i_e - i_0) \begin{pmatrix} i_e < i_0 & \alpha = 0 \\ i_e > i_0 & \alpha \neq 0 \end{pmatrix}$$

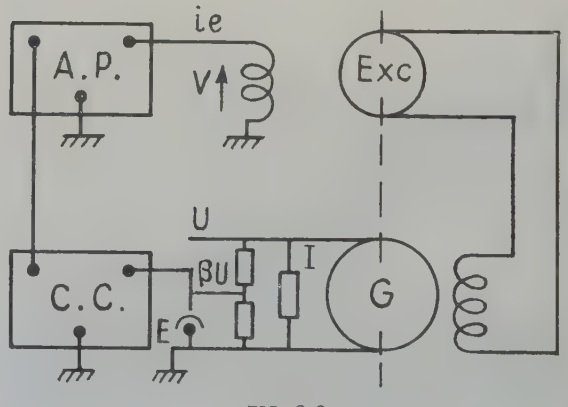


FIG. 2-2.

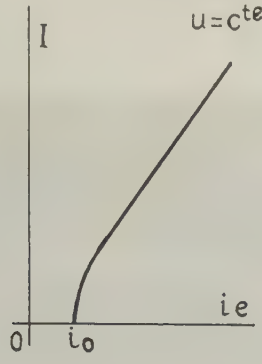


FIG. 2-3.

α peut être déterminée sur la caractéristique de réglage du groupe ($I = f(i_e)$ à $U = C^{te}$).

On voit donc que pour stabiliser la d. d. p. U aux bornes de la génératrice, il suffit de stabiliser la tension V aux bornes de l'excitatrice par un système d'asservissement satisfaisant à la relation.

Réalisation. — Les caractéristiques du groupe générateur sont :

Puissance : 25 kW.
Tension normale U : 120 V, $I_{max} = 180$ A.
Vitesse : 1 500 tours/minute.

L'ensemble du groupe est entraîné par un moteur asynchrone synchronisé.

La stabilisation de la tension du groupe se compose de deux chaînes de régulation (fig. 2-4).

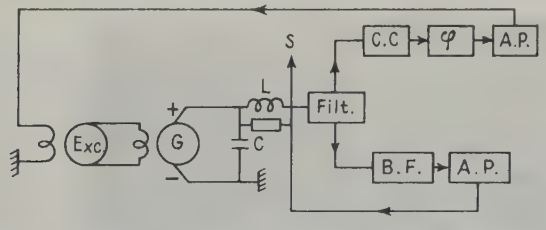


FIG. 2-4.

a) *Régulation lente :* destinée à supprimer les fluctuations de fréquence $f < 2$ Hz (limite imposée par la constante de temps de réponse du groupe $t = 0{,}53$ sec).

b) *Régulation rapide :* destinée à supprimer les fluctuations de fréquence $f > 2$ Hz.

a) **Régulation lente.** — La chaîne de contre-réaction de régulation lente du groupe générateur comporte quatre parties essentielles :

a-1 Filtre passe-bas LC.
a-2 Amplificateur continu différentiel c. c.
a-3 Circuit d'avancement de phase R. C.
a-4 Amplificateur de puissance continue.

Fonctionnement. — A la sortie du filtre LC, on prélève une fraction βU de la d. d. p. aux bornes du groupe générateur (fig. 2-2) et on la compare à une tension de référence E. Les fluctuations ΔU de U au facteur β près sont amplifiées par un amplificateur à courant continu c. c. dont la sortie commande un amplificateur de puissance par l'intermédiaire d'un circuit d'avancement de phase. L'amplificateur de puissance contrôle le débit de l'excitatrice pour satisfaire à la relation $I = \alpha(i_e - i_0)$. On remarque la similitude de fonctionnement de ce dispositif avec une alimentation stabilisée classique.

Résultat obtenu de la chaîne de régulation lente. — La tension est stabilisée à 120 V pour une charge variable de 0 à 100 A avec une chute de tension aux bornes du groupe de 1 mV/A, tandis qu'en absence de régulation la chute de tension aux bornes du groupe était de l'ordre de 120 mV/A.

b) **Régulation rapide.** — Au moyen de l'analyseur de fréquence, on voit que le spectre des fluctuations se compose de deux groupes de bandes importantes, les unes de 2 à 10 Hz, les autres des multiples de la fréquence $f = 25$ Hz (Celles-ci proviennent principalement du déplacement instantané de l'axe de rotation du groupe durant une période $f = \frac{1\,500}{60} = 25$ Hz) [12].

La chaîne de régulation rapide du groupe générateur comporte quatre parties essentielles (fig. 2-4) :

a-1 Le filtre passe-bas LC décrit précédemment.
b-1 Filtre passe-bas L_1C_1.
b-2 Amplificateur B. F. à large bande.
b-3 Amplificateur de puissance.

Fonctionnement. — Après filtrage les fluctuations de fréquence supérieure à 2 Hz (les « ripples ») sont amplifiées en tension (amplificateur B. F.) puis en puissance. Au cours de cette amplification, la phase des ripples est inversée. La sortie de l'amplificateur de puissance est réinjectée aux bornes du circuit LC, créant ainsi un « ripple inverse » aux bornes de la self, qui compense le ripple produit par le groupe générateur. A l'équilibre du système, les fluctuations de fréquence $f > 2$ Hz se trouvent ainsi réduites dans le rapport du gain total du système.

Résultat obtenu de la régulation rapide (fig. 2-5) *à* $U = 120$ V $I = 0$ A

f	2 à 5	6 à 10	25	50	75	100	125	150	175	200	225
V_{r_0} (ripples mV)	30	15	45	50	40	120	20	25	20	15	7
V_r (mV) . . .	2,5	0,15	0,1	1,2	0,1	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,08

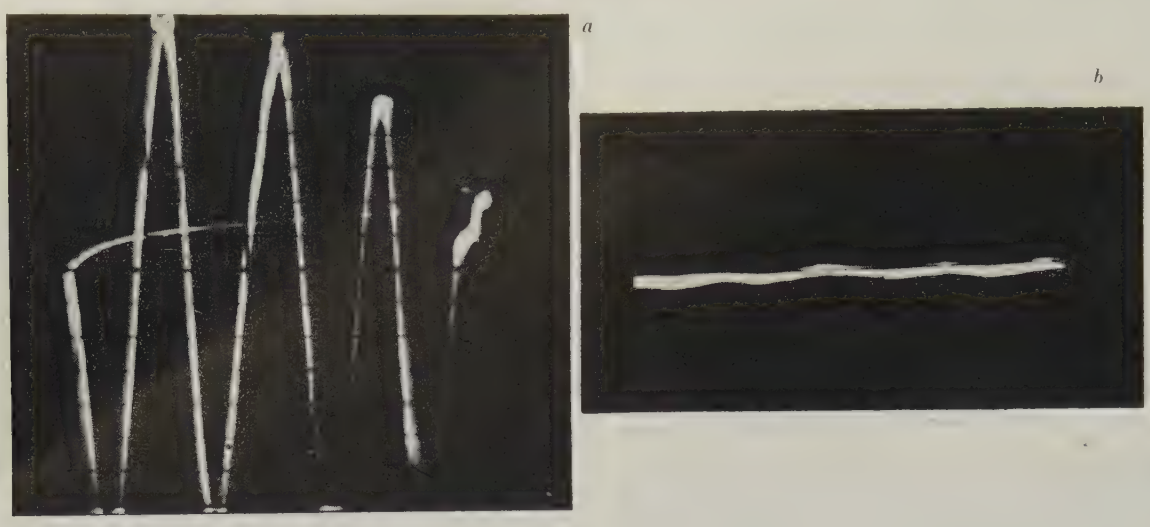


FIG. 2-5.

Les fluctuations de fréquence du groupe générateur : *(a)* absence de régulation rapide ; *(b)* avec régulation rapide.

Résultat global des deux chaînes de régulation. — Une étude de la stabilité du signal de R. M. N. des protons de l'eau avec un champ de balayage déterminé nous permet d'évaluer le taux de stabilisation du système. Pour un champ continu de 7 000 Oe et un champ de balayage de 8 Oe, les fluctuations du signal sont de l'ordre de 1,5 Oe d'où un taux de stabilisation de $2 . 10^{-4}$ environ (fig. 2-6).

2-2 **Spectrographe de détection.** — A) **Spectrographe à 3 cm et 8 mm.** — J'ai réalisé deux spectrographes hyperfréquence du même principe, l'un en 3 cm, l'autre en 8 mm, le dispositif est de type classique [14] qui est indiqué sur la figure 2-7.

Étude de la sensibilité du spectrographe. — Les propriétés paramagnétiques du D. P. P. H. cristallisé dans le benzène étant bien connues, nous l'avons utilisé pour étudier expérimentalement la sensibilité de notre spectrographe. Nous avons dissous du D. P. P. H. dans du benzène, puis nous avons pris

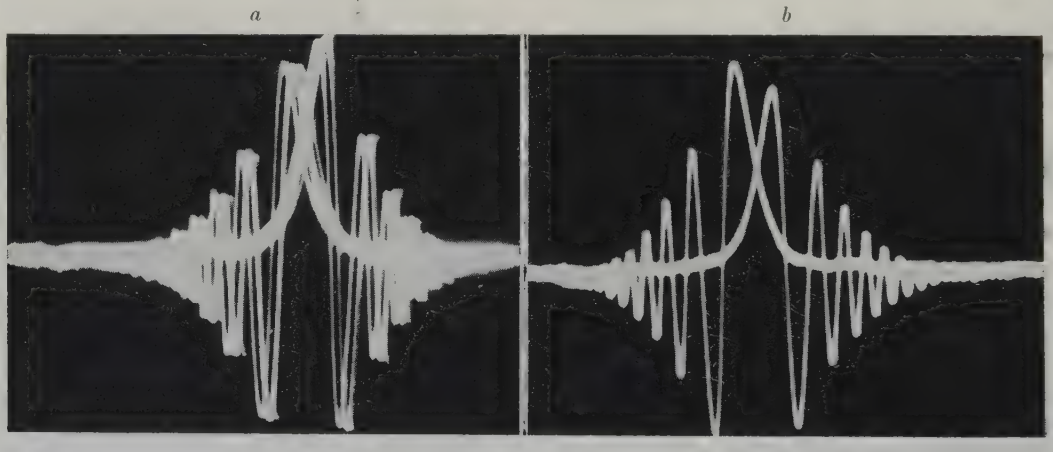


FIG. 2-6.

R. M. N. des protons de l'eau : *(a)* absence de régulation rapide ; *(b)* avec régulation rapide.

2-1-2 **Champ directeur faible.** — Le champ directeur est produit par une paire de bobines de Helmholtz (chaque bobine de 8 000 spires de 27/100, de résistance 910 Ω) ; elles donnent 1 Oe/2 mA.

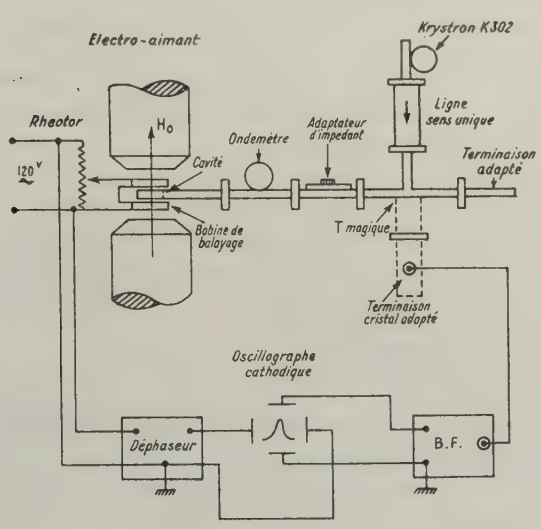


FIG. 2-7. — *Spectrographe à 3 cm.*

une goutte de la solution, dont nous avons laissé évaporer le benzène. Nous obtenions ainsi un échantillon de 30 μg de D. P. P. H. solide, soit $4{,}5 \cdot 10^{16}$ centres paramagnétiques. Dans ces conditions le rapport signal/bruit du spectrographe était de l'ordre de 3.

B) **Spectrographe à 10 cm** (fig. 2-8). — Le montage repose sur le même principe que dans le cas précédent ; mais ici l'excitation et la détection sont assurées par des boucles de couplage dans une cavité rectangulaire. Il s'agit d'une détection des ondes transmises, le signal de résonance ne peut donc être obtenu que sous forme d'absorption.

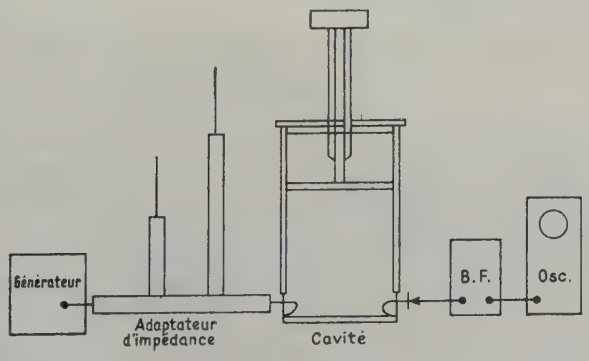


FIG. 2-8.

C) **Spectrographe pour le domaine des fréquences comprises entre 200 MHz et 1000 MHz.** — Le montage est analogue à celui de la bande 10 cm mais la cavité est ici coaxiale. Le déplacement du piston permet de couvrir cette gamme de fréquences. Le champ directeur est fourni par une paire de bobines d'Helmholtz.

D) **Spectrographe autodyne.** — Le spectrographe autodyne est intéressant par sa simplicité de montage et sa grande sensibilité de détection. Il est constitué par un tube de forte pente S (pentode, tétrode ou triode) qui fonctionne à la fois en auto-oscillateur marginal, en amplificateur B. F. et en détecteur. Le circuit oscillant est inséré entre grille et cathode ; la variation du niveau d'oscillation est amplifiée puis détectée par la plaque du tube. Le bruit global est celui d'un seul tube.

J'ai réalisé deux types d'autodynes [1], j'ai comparé leurs performances dans les différents domaines de fréquence au point de vue de la stabilité en fréquence, et de l'amplitude d'oscillation.

Autodyne du type Colpitts (fig. 2-9 *a*). — Le circuit équivalent est indiqué à la figure 2-9 *b*. Un calcul simple montre que la condition d'accrochage est :

$$r = \frac{S}{C_g C_k \omega^2}.$$

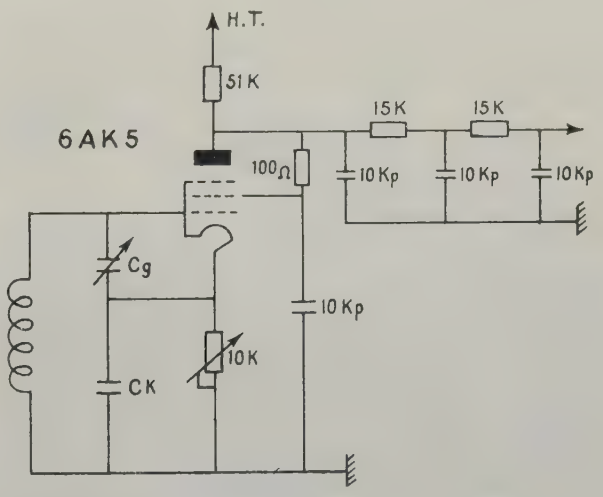


FIG. 2-9 *a*.

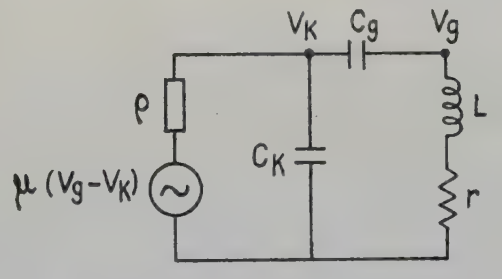


FIG. 2-9 *b*.

S : étant la pente du tube ; r : étant la résistance interne de la bobine excitatrice.

[1] *a)* Autodyne du type Colpitts. *b)* Autodyne du type Gabillard et Wang.

La résistance r en série avec L est équivalente à une résistance R en parallèle sur L :

$$R \simeq \frac{L^2\omega^2}{r} = rQ^2$$

Q : étant la qualité de la bobine $Q = L\omega/r$.

L'amplitude A de l'oscillation a été calculée par Van der Pol, Baker, Boer et Thomas [15]. On tient compte de la non-linéarité de la caractéristique du tube en première approximation :

$$i_p = -\alpha V_g + \frac{\gamma}{3} V_g^3.$$

Ils trouvent :

$$A_{max} = 2\sqrt{\frac{\alpha - 1/R}{\gamma}}$$

α et γ étant des constantes du tube.

On voit que l'amplitude d'oscillation est d'autant plus grande que Q, C_g et C_k sont plus grands.

Grivet et Blaquière [16] ont calculé la loi reliant les instabilités de fréquence $\Delta\nu$ aux variations de niveau ΔA :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \beta \frac{C_g}{C_K^2} A\Delta A,$$

β étant une constante.

On voit que les instabilités de fréquence sont proportionnelles au rapport de C_g/C_K^2 pour un niveau d'oscillation donné. D'autre part l'expérience montre que la stabilité en fréquence et l'amplitude d'oscillation sont d'autant plus grandes que C_g est grand. Je pense que cela provient des fluctuations des capacités parasites (couplage des éléments passifs du circuit grille cathode, etc.) dont l'action devient relativement faible si la capacité C_g est prise grande.

La fréquence du circuit oscillant étant déterminée par la relation :

$$\omega^2 = \frac{C_g + C_K}{LC_gC_K} \simeq \frac{1}{LC_g}$$

(en général on adopte $C_K \gg C_g$).

Le choix d'une forte valeur pour C_g implique une fréquence d'oscillation assez faible. J'ai donc utilisé ce type d'autodyne dans le domaine des fréquences inférieures à 1 MHz. Caractéristiques des autodynes Colpitts réalisés pour :

$$f_0 = 42 \text{ kHz} \quad \text{et} \quad f_0 = 82 \text{ kHz}.$$

J'ai adopté le rapport $C_g/C_K \simeq 1/10$ pour L = 4,78 mH.

$f_0 = 42$ kHz $\begin{cases} C_g = 2{,}7 \text{ KpF} + 500 \text{ pF (variable)} \\ C_K = 31 \text{ KpF} \end{cases}$

$f_0 = 82$ kHz $\begin{cases} C_g = 800 \text{ pF} + 100 \text{ pF (variable)} \\ C_K = 8{,}5 \text{ KpF} \end{cases}$

Autodyne du type Gabillard et Wang (fig. 2-10 *a*). — L'autodyne du type Gabillard et Wang est dérivé du type de Colpitts, le circuit équivalent est indiqué par la figure 2-10 *b*.

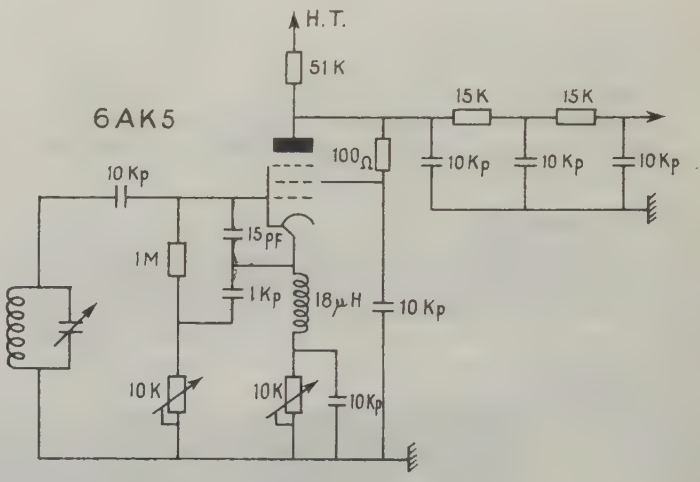


FIG. 2-10 *a*.

C_p : étant la capacité du cable coaxial, reliant le circuit résonnant au tube ($C_p \simeq 80_{pF/m}$). Un calcul simple montre que la condition d'accrochage est :

Pour le montage série :

$$r = \frac{S}{C_gC_K\omega^2} - R_g.$$

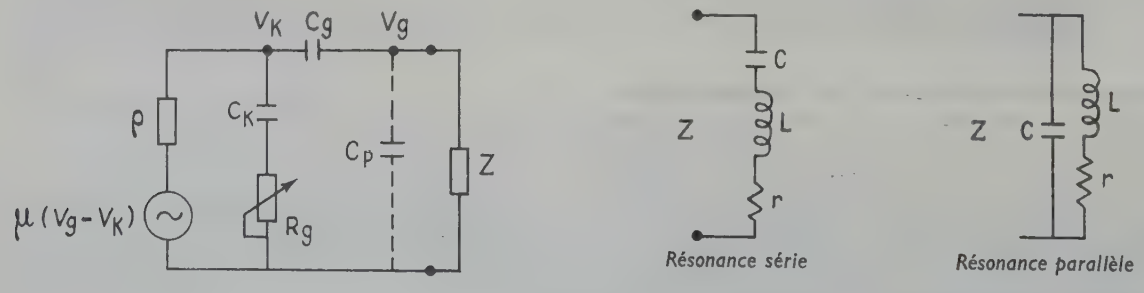


FIG. 2-10 *b*.

Pour le montage parallèle :

$$R = \frac{S}{C_g C_K \omega^2} - R_g,$$

R : étant la résistance équivalente en parallèle de la résistance r en série avec L.

On voit que lorsque $R_g = 0$, on retrouve la même condition d'accrochage que pour l'autodyne du type Colpitts. L'introduction de la résistance R_g permet de régler l'amplitude d'oscillation tout en gardant les valeurs optima pour S, C_g et C_K. Ce type d'autodyne convient parfaitement pour des expériences de R. M. sur des corps dont les temps de relaxation T_2 sont parfois très longs ; car on peut facilement réduire le niveau d'oscillation à environ 1 mV aux bornes de la bobine (soit environ 100 mOe de champ R. F.) et éviter ainsi la saturation de la raie de résonance.

La fréquence d'oscillation est déterminée par :

Montage série :

$$L\omega = \frac{1}{C\omega} + \frac{1 + SR_g}{C_g\omega + C_p\omega(1 + SR_g)}.$$

Montage parallèle :

$$L\left(C + \frac{C_g}{1 + SR_g} + C_p\right)\omega^2 = 1.$$

Avantages et inconvénients des montages série et parallèle.

	Montage série	Montage parallèle
Fréquence	Possibilité de monter en fréquence, la capacité du coaxial n'intervenant pratiquement pas pour abaisser la fréquence d'oscillateur.	La grandeur de C_p et C_g limite la montée en fréquence.
Commodité	La capacité d'accord C est nécessairement dans la sonde. Il en résulte un réglage de la fréquence difficile, surtout dans les expériences à basse température.	Réglage commode de la fréquence. La capacité d'accord C pouvant être insérée dans le montage même de l'autodyne et non plus à la sonde.

2-2-1 **Spectrographe dit « Look-in ».** — Le spectrographe « Look-in » comporte essentiellement les parties suivantes (fig. 2-11) :

A) Un des spectrographes de détection.

B) Oscillateur à 80 Hz : il sert comme source pour :

a) le champ de balayage rapide ;

b) la tension de référence du détecteur synchrone ;

c) la polarisation du mélangeur pour supprimer le 80 Hz parasite en absence de signal.

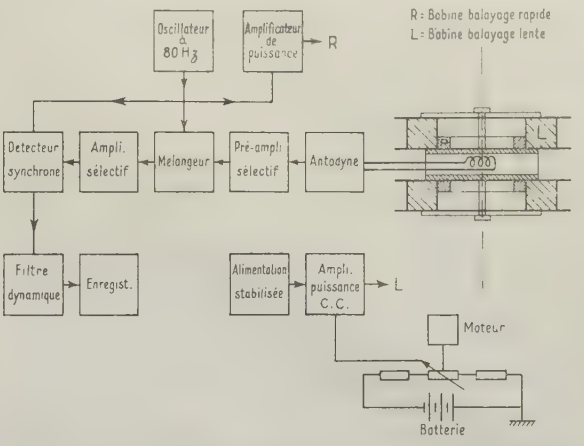


FIG. 2-11. — *Spectrographe « Look-in ».*

C) Préamplificateur sélectif : il amplifie le 80 Hz détecté par l'autodyne.

D) Mélangeur : il supprime le 80 Hz parasite en absence de signal.

E) Amplificateur sélectif : sa sortie attaque le pont du détecteur synchrone par l'intermédiaire d'un transformateur.

F) Détecteur synchrone : il transforme l'amplitude du 80 Hz en tension continue.

G) Filtre dynamique : il fixe la constante de temps réglable à une valeur convenable pour l'enregistrement.

H) Balayage lent :

a) alimentation stabilisée de puissance : utilisée comme source du champ directeur ;

b) amplificateur de puissance continue : il sert d'intermédiaire entre les bobines d'Helmholtz qui produisent le champ directeur et la source de tension stabilisée. Un dispositif contrôle la polarisation des grilles de l'amplificateur, ce qui permet de balayer le champ directeur autour du champ de résonance.

I) Balayage rapide : il sert à moduler le champ directeur.

Fonctionnement du spectrographe « Look-in ». — Le champ directeur est modulé très faiblement par un champ alternatif ($f = 80$ Hz balayage rapide, d'amplitude C^{te}) et le champ directeur lui-même varie lentement (balayage lent) en balayant toute l'étendue du signal de résonance magnétique ; la variation de la pente du signal de R. M. se traduit par une variation proportionnelle de l'amplitude du signal à la fréquence de modulation ($f = 80$ Hz) (fig. 2-12). Le préamplificateur sélectif amplifie la fréquence de modulation en tension (il supprime les bruits aléatoires ainsi que les parasites de fréquence différente de 80 Hz). Le signal est ensuite amplifié en puissance par l'amplificateur sélectif suivi d'un pont de détecteur synchrone. Le signal détecté est transmis à l'enregistreur par l'in-

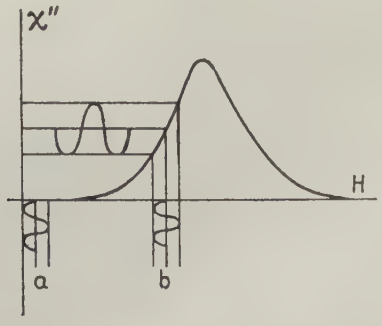


FIG. 2-12.

a) absence de signal ; *b)* présence du signal.

termédiaire d'un filtre dynamique qui fixe la constante de temps convenable pour l'enregistrement. Le mélangeur a pour but de supprimer le 80 Hz parasite qui provient du rayonnement du générateur de 80 Hz en l'absence du signal de R. M.

Ce mode de détection est une détection de pente, le signal obtenu est donc la dérivée du signal d'absorption, l'écartement entre les points de max. et min. de la courbe détectée représente la largeur entre points d'inflexion du signal d'absorption (fig. 2-13). L'avan-

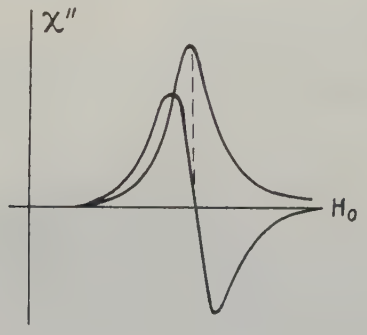


FIG. 2-13.

tage de ce spectrographe « Look-in » est sa grande sensibilité due à la réduction considérable des bruits ainsi que des parasites de fréquences différentes de la fréquence de modulation (ici $f = 80$ Hz).

Étude expérimentale du spectrographe ainsi réalisé. — Ici encore j'ai utilisé le D. P. P. H. comme échantillon-type pour éprouver ce spectrographe.

Influence de l'amplitude du balayage rapide sur l'amplitude et la forme du signal. — On constate que le rapport signal/bruit croît proportionnellement à l'amplitude du balayage rapide tant que cette dernière est inférieure à la largeur à mi-hauteur ΔH de la raie de R. M. ; au-delà, le rapport signal/bruit est stationnaire puis décroît progressivement lorsque l'amplitude du balayage rapide atteint 2 ΔH. D'autre part on constate que la forme de la raie reste la même tant que l'amplitude du balayage rapide est inférieure à 1/2 ΔH, au-delà la raie se déforme en s'élargissant.

Sensibilité de ce spectrographe. — Une étude systématique, analogue à ce que j'ai décrit précédemment pour le spectrographe 3 cm, nous permet d'évaluer la sensibilité du spectrographe. L'autodyne est du type Gabillard et Wang (montage parallèle), il oscille à 28 MHz. La sensibilité de ce spectrographe est de $5 . 10^{16}$ centres paramagnétiques environ, et le rapport du signal/bruit est alors de l'ordre de 3.

2-3 **Champ de balayage.** — Le champ de balayage est assuré par une paire de bobines fixées à la cavité, elles sont alimentées par un réguvolt (120 V, 50 Hz) par l'intermédiaire d'un autotransformateur. Le champ produit est dirigé parallèlement au champ directeur, dans des expériences en champ directeur faible, on mesure l'amplitude du champ de balayage en faisant varier la fréquence du spectrographe autodyne de façon que le sommet de la raie de R. P. E. du D. P. P. H. se situe à une extrémité puis à l'autre extrémité du balayage. Ses fréquences de résonance sont mesurées au fréquencemètre hétérodyne et par différence, on en déduit l'amplitude du balayage. Dans des expériences en champ directeur fort, on module la fréquence du spectrographe autodyne en l'amplitude, la fréquence de modulation donne l'amplitude du balayage entre l'écartement des deux raies des protons de l'eau.

3 Étude expérimentale de la R. M. simple.

Avant d'entreprendre nos travaux sur la D. R., il nous a été indispensable d'effectuer des expériences préliminaires de R. M. simple.

La double résonance implique des échantillons contenant à la fois des spins nucléaires et des spins électroniques et interagissant entre eux. La R. P. E. de ce corps présente donc une « structure hyperfine ». La structure hyperfine en champ fort étant bien connue, nous avons commencé nos expériences par l'étude d'une structure hyperfine en champ faible. Nous avons utilisé comme échantillon une solution d'ions $ON(SO_3)_2^{--}$ dont la structure hyperfine est due au spin de l'azote. La R. M. des ions $ON(SO_3)_2^{--}$ présente deux particularités :

1) L'interaction d'échange entre les électrons est relativement faible et l'on peut donc observer facilement une structure hyperfine bien résolue (il suffit que la concentration de la solution soit inférieure à 0,01 mol/litre).

2) L'électron célibataire et le noyau d'azote sont couplés par une forte interaction qui est de caractère « scalaire » $a_N = \frac{2}{2I+1} h\Delta\nu_0$, a_N étant la constante hyper-

fine, où $\Delta\nu_0$ est la fréquence de séparation en champ directeur nul.

$\Delta\nu_0$ vaut ici $\Delta\nu_0 = \frac{2I+1}{2}\frac{a_N}{h} = \frac{3}{2}\gamma_e\delta H = 54{,}7$ MHz,

δH représente l'écartement entre deux pics voisins de la structure hyperfine en champ fort ($\delta H = 13$ Oe) [17]. L'étude de la structure hyperfine de $NO(SO_3)_2^{--}$ a été commencée par G. E. Pake, J. Towsend et S. I. Wiessman [18] en 52 en champ fort ($H_0 = 3\,300$ Oe) puis 54 en champ faible ($H_0 < 50$ Oe), pour les transitions $1 \leftrightarrow 6$, $3 \leftrightarrow 6$, $2 \leftrightarrow 5$ et $4 \leftrightarrow 5$. Ces auteurs ont vérifié la validité des formules de Breit-Rabi [6] pour la structure hyperfine dans des champs directeurs différents (fig. 2-14) :

$$W_{(F,m_F)} = -\frac{\Delta W}{2(2I+1)} + \frac{\mu_I H_0 m_F}{I} \pm \frac{\Delta W}{2}\sqrt{1+\frac{4m_F}{2I+1}\,x+x^2}.$$

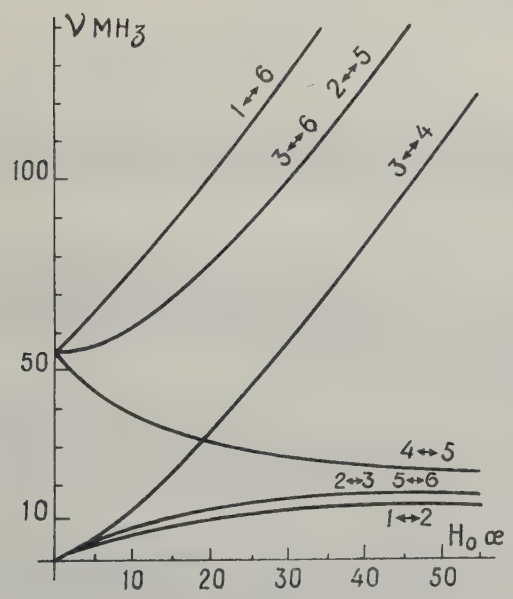


FIG. 2-14.

J. Michot [17] (1958) a vérifié ces expériences en champ fort ($H_0 = 3\,300$ Oe).

Pour compléter les travaux de Pake et ses collaborateurs nous avons fait une étude systématique des transitions $3 \leftrightarrow 4$, $2 \leftrightarrow 3$, $5 \leftrightarrow 6$ et $1 \leftrightarrow 2$ dans le domaine de champ directeur $H_0 < 20$ Oe, où les spins électroniques $\vec{J}$ et les spins nucléaires $\vec{I}$ sont couplés pour des solutions de concentration variable, nous avons de plus étudié les largeurs de raie.

D'autre part, pour étudier la raie de R. M. N. des protons du D. P. P. H. par la technique de D. R. en des champs directeurs différents, il est nécessaire de faire une étude préliminaire de la largeur de raie de R. P. E. en fonction du champ directeur, car la polarisation dynamique n'est obtenue que si l'on sature les transitions électroniques. Il nous fallait donc prévoir pour chacune de nos expériences de D. R. un champ R. F. suffisant pour saturer la résonance électronique. Or l'énergie de saturation et la largeur de raie de R. P. E. sont liées intimement par la loi de saturation.

3-1 **Étude expérimentale de la R. M. en champ faible de l'ion $NO(SO_3)_2^{--}$.** — Les transitions principalement étudiées jusqu'ici [18] [19] étaient celles numérotées ($1 \leftrightarrow 6$), ($2 \leftrightarrow 5$) et ($4 \leftrightarrow 5$) sur la figure 2-14 dans la région ($20 < H_0 < 50$ Oe) où les spins $\vec{I}$ et $\vec{J}$ sont découplés. Elles constituent alors le spectre de résonance électronique. Nous étudions ici les quatre transitions dont la fréquence tend vers zéro quand le champ directeur tend vers zéro, c'est-à-dire les transitions ($1 \leftrightarrow 2$), ($2 \leftrightarrow 3$), ($5 \leftrightarrow 6$) et ($3 \leftrightarrow 4$) dans la région ou $\vec{I}$ et $\vec{J}$ sont couplés ou faiblement découplés ($0 < H_0 < 19{,}5$ Oe) (fig. 2-14). Nos expériences ont porté sur des solutions aqueuses de différentes concentrations. D'autre part, la fréquence du spectrographe pouvait varier entre 6 et 18 MHz (valeur asymptotique de la fréquence des transitions ($2 \leftrightarrow 3$), ($5 \leftrightarrow 6$) et ($1 \leftrightarrow 2$)). Nous avons pu ainsi observer :

a) Pour une concentration donnée, l'évolution des raies (position, largeur, intensité) lorsqu'on varie la fréquence.

b) L'influence de la concentration sur la forme du spectre de résonance.

Nature des échantillons étudiés. — L'ion $NO(SO_3)_2^{--}$ est un radical libre instable à la température ordinaire ; on ne peut le conserver qu'à température inférieure à — 40° C. Dans une solution de *p*H voisin de 8, le radical est relativement stable à température ordinaire. Dans nos expériences, nous avons utilisé des solutions aqueuses du sel de potassium pour avoir un *p*H voisin de 8. Nous avons employé comme solvant une solution de bicarbonate de Na (N/5) pour des solutions diluées $\left(< \frac{M}{10}\right)$. Pour une concentration de M/10 environ la solution du sel de potassium se sature. Pour obtenir des concentrations plus fortes [17] nous avons utilisé le sel de sodium, ce dernier a été obtenu par échange de cations à l'aide d'une résine « Dowex 50 ». Nous avons pu ainsi étudier des solutions jusqu'à une concentration voisine de M/4.

Appareillage. — Le spectrographe du type « Look-in » que j'ai décrit précédemment (§ 2-2-1, fig. 2-11). Sa grande sensibilité nous a permis d'étudier des solutions diluées jusqu'à une concentration de 0,005 mol/litre ; le rapport signal/bruit des raies sont de l'ordre de 10 à 20.

Résultats obtenus. — Avec les solutions de molarité inférieure à 0,02, nous avons obtenu la structure à trois pics prévue par la théorie (fig. 2-15) (les transi-

tions ($2 \leftrightarrow 3$) et ($5 \leftrightarrow 6$) sont dégénérées). Pour les solutions plus concentrées, les pics se rapprochent et fusionnent en une raie unique (fig. 2-16).

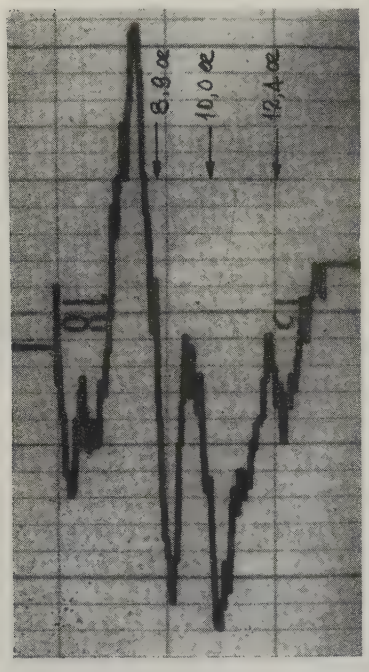


FIG. 2-15.
$\nu = 9$ MHz.
Concentration=0,0167 M.

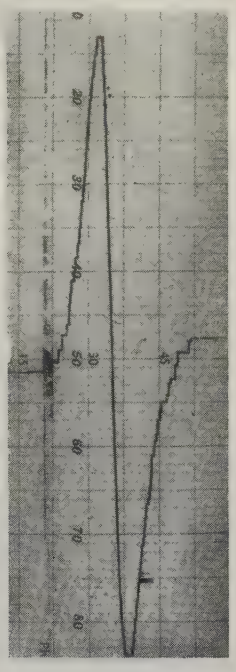


FIG. 2-16.
$\nu = 10$ MHz.
Concentration = 0,16 M.

Nous analyserons séparément les résultats obtenus, avec les solutions « diluées » M < 0,02 et les solutions « concentrées » M > 0,02.

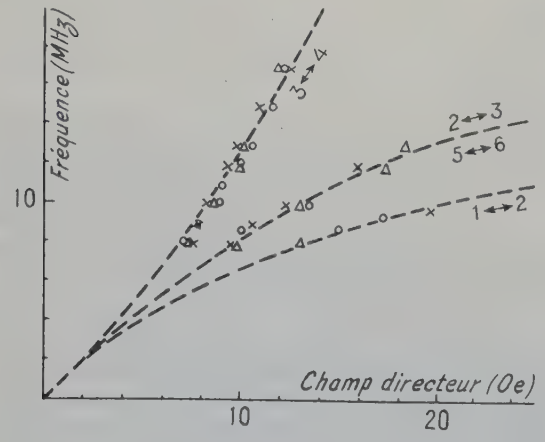


FIG. 2-17. — *Position des raies.*
Concentration : o 0,0167 M
× 0,0111 M
Δ 0,0055 M

3-1-1 **Solutions « diluées »** (*C. R.*, 1959, **248**, 3696). — *Position des raies* (fig. 2-17). — Sur la figure 2-17 sont tracées en pointillé les courbes théoriques donnant les fréquences de transition en fonction du champ directeur, courbes déduites des formules de Breit-Rabi. Aux erreurs d'expériences près, les points expérimentaux viennent se placer sur les courbes théoriques.

Largeur de raie. — Nous avons mesuré les largeurs de raie. Pour la transition ($3 \leftrightarrow 4$), nous avons comparé nos résultats à ceux obtenus par Lloyd et Pake [19] à 60 MHz et par J. Michot à 9 400 MHz [17]. Pour faire cette comparaison, il faut exprimer toutes les largeurs de raie en fréquence, et pour cela tenir compte de la non-linéarité de la caractéristique « fréquence en fonction du champ directeur ». Ainsi dans le domaine des champs faibles, pour la transition ($3 \leftrightarrow 4$) par exemple :

$$\nu_{3\leftrightarrow 4} = \frac{\Delta\nu}{2}\left[\left(1 - \frac{2}{3}x + x^2\right)^{\frac{1}{2}} - (1 - x)\right]$$

avec :

$$x = \frac{g_J - g_I}{\Delta W}\mu_0 H_0.$$

$$\frac{d\nu_{3\leftrightarrow 4}}{dx} = \frac{\Delta\nu}{2}\left[\frac{\frac{1}{3} - x}{\left(1 - \frac{2}{3}x + x^2\right)^{\frac{1}{2}}} - 1\right]$$

$$\frac{d\nu_{3\leftrightarrow 4}}{dH_0} = \frac{27{,}35}{19{,}5}\left[1 - \frac{\frac{1}{3} - x}{\left(1 - \frac{2}{3}x + x^2\right)^{\frac{1}{2}}}\right].$$

Pour obtenir la largeur de raie en fréquence, il faudra multiplier la largeur de raie expérimentale (en champ magnétique) par $\frac{d\nu_{3\leftrightarrow 4}}{dH_0}$ qui est fonction de x, c'est-à-dire de H_0. En particulier, pour les champs forts ($x \gg 1$) :

$$\frac{d\nu_{3\leftrightarrow 4}}{dH_0} = \frac{27{,}35}{19{,}5}\left[1 - \frac{\frac{1}{2x} - 1}{\left(\frac{1}{x^2} - \frac{2}{3x} + 1\right)^{\frac{1}{2}}}\right] \# 2{,}8 \text{ MHz/Oe}$$

ce qui correspond bien au rapport gyromagnétique électronique classique.

Sur la figure 2-18 on voit que les largeurs de raie de la transition ($3 \leftrightarrow 4$) que nous avons obtenues coïncident avec les résultats de Lloyd et Pake tandis qu'à 9 400 MHz la largeur de raie est supérieure de 30 à 50 p. 100.

Les largeurs des raies des transitions ($2 \leftrightarrow 3$) ($5 \leftrightarrow 6$) et ($1 \leftrightarrow 2$) varient peu avec la concentration et valent approximativement 0,7 MHz. Leur intensité diminue lorsque la fréquence et par conséquent le champ de résonance augmentent. Ceci est dû au découplage progressif de $\vec{I}$ et $\vec{J}$. Le signal tend à devenir purement nucléaire, donc beaucoup plus faible que le signal électronique.

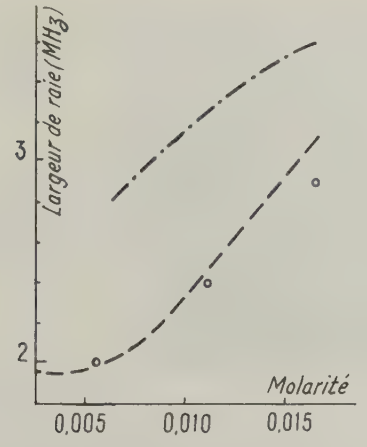


FIG. 2-18. — *Largeur des raies.*
— · — Michot (9 460 MHz)
– – – – Lloyd-Pake (60 MHz)
o nos résultats (6-18 MHz).

3-1-2 **Solutions concentrées** (*C. R.*, 1959, **249**, 53). — (les trois pics ont fusionné en une raie unique). — *Position de la raie* (fig. 2-19). — Sur la figure 2-19 sont tracées en pointillé les courbes théoriques donnant les fréquences de transitions $(1 \leftrightarrow 2)$, $(2 \leftrightarrow 3)$, $(5 \leftrightarrow 6)$ et $(3 \leftrightarrow 4)$ et nous avons porté nos résultats expérimentaux. On voit que la raie se situe, pour les plus faibles fréquences utilisées à une position intermédiaire entre les différentes transitions calculées. Elle tend ensuite à se confondre avec les valeurs théoriques de la transition $(3 \leftrightarrow 4)$. Ceci peut s'interpréter de la façon suivante : lorsque les champs de résonance sont nettement inférieurs à 19,5 Oe (région où $\vec{I}$ et $\vec{J}$ sont fortement couplés), les trois raies ont des intensités à peu près égales et elles fusionnent en une raie unique située en leur barycentre ; quand le champ de résonance augmente, la raie se rapproche de la fréquence de transition $(3 \leftrightarrow 4)$.

a) Parce que les deux autres raies s'affaiblissent par suite du découplage de $\vec{I}$ et $\vec{J}$.

b) Parce que l'écart entre les fréquences de transitions augmente et que la fusion des raies est moins complète.

Largeur et forme des raies (fig. 2-20 et fig. 2-21 *a* et *b*). — La figure 2-20 donne la variation de la largeur de raie (comptée entre points d'inflexion de la courbe d'absorption) en fonction de la concentration. Pour les plus fortes concentrations, la raie commence à se rétrécir. Il s'agit d'un « rétrécissement par échange ».

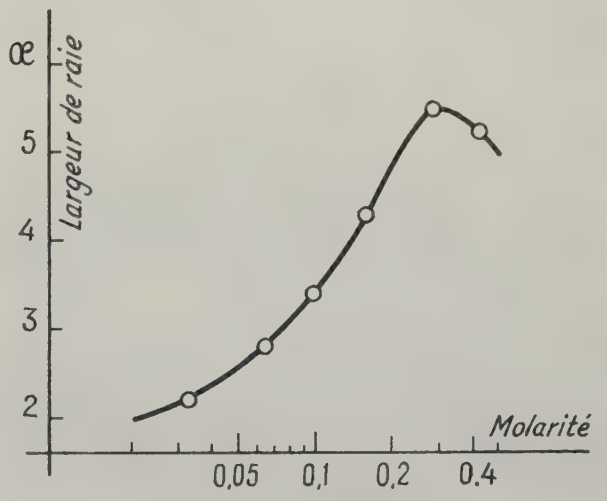


FIG. 2-20. — *Largeur des raies.*

Cet effet d'échange est confirmé par la forme lorentzienne de la raie (fig. 2-21 *b*). Aux concentrations plus faibles $(0{,}02 < M < 0{,}1)$ la forme de raie s'écarte nettement de la forme de Lorentz (fig. 2-21 *a*). Une fois intégré, le signal donne une courbe d'absorption pointue au centre et très étendue dans les ailes, ceci est dû à la fusion incomplète des trois raies composantes.

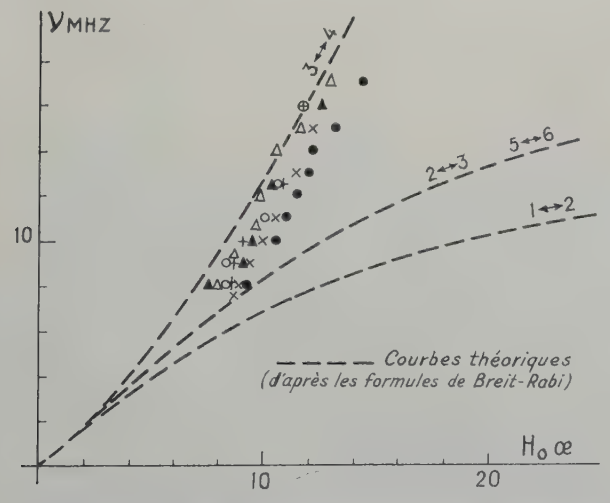


FIG. 2-19. — *Position des raies.*
Concentration : + 0,43 M ; o 0,29 M
▲ 0,16 M ; ● 0,10 M
× 0,067 M ; Δ 0,033 M,

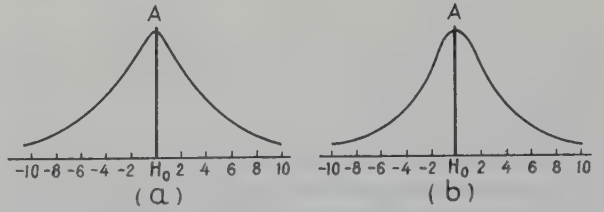
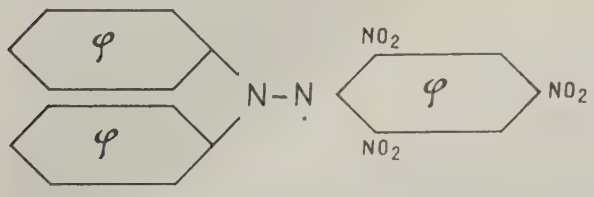


FIG. 2-21. — *Évolution de la forme de raie en fonction de la concentration.*
(a) concentration 0,067 M ; *(b)* concentration 0,16 M (ν = 10 MHz).

3-2 **Étude expérimentale de la largeur de raie électronique du D. P. P. H. en fonction du champ directeur** (*C. R.*, 1960, **251**, 668). — Le D. P. P. H. (diphényl-picryl-hydrazyl) est un radical libre organique stable, et fortement paramagnétique de formule $(C_6H_5)_2 - N - N - C_6H_2(NO_2)_3$.



L'étude du D. P. P. H. par la R. P. E. a été commencée par Holden, Kittel, Merrit, Yager, Townes et Turkevich en 1950. La structure hyperfine des solutions liquides diluées a été résolue dès 1952 par Hutchison, Pastor et Kowalsky, ensuite par Jarrett (1953) et Berthet (1957). Les résultats de ces travaux ont été obtenus en champ fort. Codrington, Olds et Towey [20], puis M. A. Garstens et collaborateurs [21] ont observé la R. P. E. en champ directeur voisin de zéro. Dans le but de préparer les expériences de D. R. sur le D. P. P. H. décrites au chapitre III, j'étudie ici systématiquement la largeur de raie de la R. P. E. du D. P. P. H. en fonction du champ directeur. Cette étude a d'ailleurs un intérêt en elle-même. Le D. P. P. H. tend en effet à être considéré comme une substance étalon pour la R. M. ; il y a donc intérêt à connaître avec précision sa largeur de raie. Or cette largeur dépend de la préparation du produit et de la fréquence du spectrographe. L'influence de la préparation a été étudiée par Loth-Eia [22]. Il est donc intéressant d'étudier aussi l'influence de la fréquence, autrement dit du champ directeur.

La largeur de raie du D. P. P. H. en poudre. — L'anisotropie diamagnétique des cycles benzéniques dans les composés aromatiques a été mise en évidence par Krishman (1932) et Lonsdale (1937). Les travaux de Berthet [14] en 1957 ont montré que les monocristaux de D. P. P. H. cristallisés dans le benzène ont un g fortement anisotrope, et que l'anisotropie des cycles benzéniques crée un champ moléculaire supplémentaire qui vaut approximativement $\chi_d H/Nr^3$ où χ_d : susceptibilité diamagnétique moléculaire moyenne ($\chi_d \neq 200.10^{-6}$ obtenu par Selwood [23] par une mesure directe de la susceptibilité diamagnétique moléculaire moyenne de l'hydrazine).

H = champ directeur appliqué ;
N = nombre d'Avogadro ;
r = distance de l'électron au dipôle équivalent à la molécule.

L'action de ce champ explique bien en ordre de grandeur l'anisotropie du déplacement du sommet et l'élargissement de la raie de résonance des monocristaux de D. P. P. H. lorsqu'on modifie l'orientation de l'axe du cycle benzénique par rapport à un champ directeur externe bien déterminé. Pour utiliser le D. P. P. H. comme étalon et aussi dans des expériences de D. R. on a avantage à utiliser une poudre pour que le facteur g moy. ait une valeur bien définie, indépendante de l'orientation de l'échantillon par rapport à la direction du champ magnétique. L'anisotropie du g du monocristal ne se traduit plus alors que par un élargissement de la raie de la poudre. On peut donc s'attendre à un élargissement de la raie de la poudre quand on augmente le champ directeur H.

Expériences. — Pour éviter toute erreur dans la détermination des largeurs de raie due aux changements de montage nécessaire pour différentes fréquences, j'ai pris la précaution d'utiliser la même poudre de D. P. P. H. et la même quantité, en bref le même échantillon dans toutes les expériences (en fait la largeur de raie peut varier entre 2,5 à 6 Oe à 9 400 MHz suivant son degré de pureté).

Les différents spectrographes utilisés pour ces expériences ont été décrits précédemment au paragraphe d'appareillage.

Résultats obtenus. — Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 2-22 : on voit que la largeur à mi-hauteur de la raie de R. P. E. de la poudre de D. P. P. H. augmente linéairement avec la fréquence.

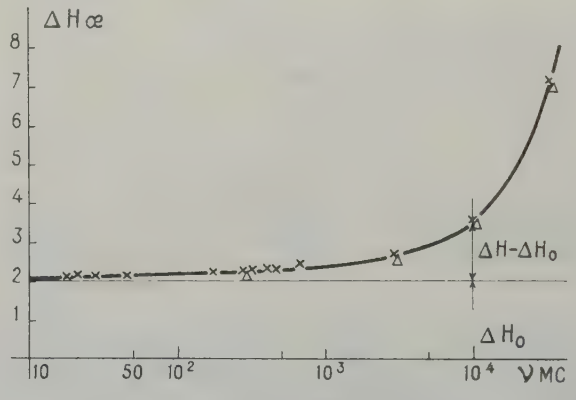


FIG. 2-22.

Δ : Points calculés suivant la relation :

$$\Delta H - \Delta H_0 = \frac{\chi_d H}{Nr^3}$$

avec $r = 0{,}94$ Å

x : Points expérimentaux.

Discussion. — Dans le domaine des champs faibles, le champ supplémentaire que crée l'anisotropie diamagnétique des cycles benzéniques est faible, l'anisotropie de g est donc faible, ce qui explique que la raie

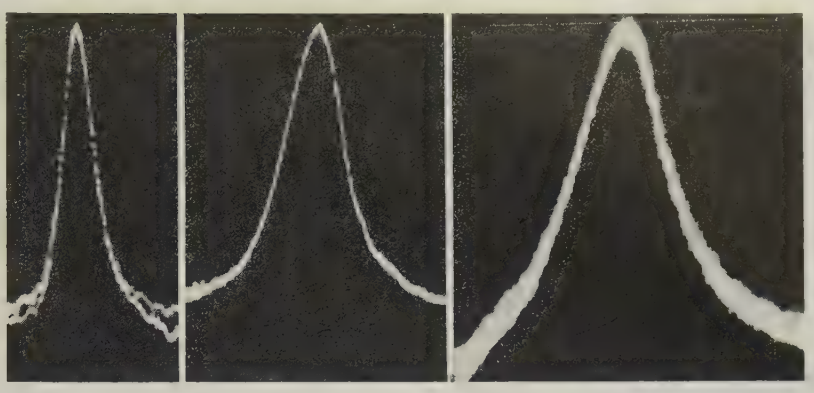


FIG. 2-23.

(a) $\nu = 28{,}3$ MHz, $\Delta H = 2{,}17$ Oe — *(b)* $\nu = 9\,400$ MHz, $\Delta H = 3{,}45$ Oe — *(c)* $\nu = 33\,500$ MHz, $\Delta H = 7{,}1$ Oe.

de résonance est plus étroite (fig. 2-23) (pour $\nu = 28{,}3$ MHz, $\Delta H = 2{,}17$ Oe). Par contre dans le domaine des champs forts, l'effet de l'anisotropie diamagnétique des cycles benzéniques devient fort, l'anisotropie de g augmente et la raie s'élargit ($\nu = 9\,400$ MHz, $\Delta H = 3{,}45$ Oe ; $\nu = 33\,500$ MHz, $\Delta H = 7{,}10$ Oe). D'autre part, en extrapolant nos résultats pour un champ directeur nul, on trouve une largeur de raie $\Delta H_0 = 2{,}1 \pm 0{,}1$ Oe. On vérifie que $(\Delta H - \Delta H_0)$ est sensiblement proportionnel à H en accord avec la relation :

$$\Delta H - \Delta H_0 = \frac{\chi_d H}{N r^3}.$$

De mes mesures, on peut déduire la valeur de r, distance moyenne de l'électron au dipôle équivalent à la molécule. Le calcul donne $r = 0{,}94$ Å.

De plus pour un champ de 12 000 Oe, on voit que le champ supplémentaire que crée l'anisotropie du cycle benzénique est deux fois plus grand que ΔH_0, on peut ainsi déterminer r avec une assez bonne précision.

3-3 **Rapport (en amplitude et en intensité) des signaux de R. P. E. et de R. M. N. de la molécule de D. P. P. H. à la même fréquence.** — 3-3-1 **Rapport de l'amplitude des signaux.** — On voit que (ch. I^er^, § 1-2-3) l'amplitude d'un signal absorption est donnée par la relation :

$$\widehat{V}_{max} = \frac{\gamma H_1 T_2}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0 \simeq \gamma H_1 T_2 M_0 \quad (\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1)$$

ou

$$\widehat{V}_{max} = \frac{2 H_1}{\Delta H} M_0 \quad \text{avec} \quad \gamma T_2 = \frac{2}{\Delta H}.$$

Pour un champ H_1 de r. f. donne le rapport de l'amplitude des signaux de R. P. E. et de R. M. N. est (loin de la saturation) :

$$R_A = \frac{\widehat{V}_e}{\widehat{V}_n} = \frac{\Delta H_n}{\Delta H_e} \frac{M_0}{m_0}$$

ΔH_e et ΔH_n étant la largeur à mi-hauteur du signal de R. P. E. et R. M. N. respectivement.

M_0 et m_0 sont le moment magnétique résultant de l'électron libre et celui du proton respectivement.

Au chapitre premier, paragraphe 1-1-5, nous avons trouvé :

$$M_0 = \frac{N \gamma^2 \hbar^2 H_0}{3 K T} I(I+1).$$

On voit que le rapport du moment magnétique des électrons et protons est de :

$$\frac{M_0}{m_0} = \frac{N \gamma_e}{n \gamma_n}$$

autrement dit :

$$R_A = \frac{N}{n} \frac{\Delta H_n}{\Delta H_e} \frac{\gamma_e}{\gamma_n}.$$

Mesure du rapport de l'amplitude des signaux de R. P. E. et de R. M. N. du D. P. P. H. utilisé comme échantillon de D. R. — L'expérience a été effectuée dans un électro-aimant ; le spectrographe est un autodyne du type Gabillard-Wang oscillant à 14 MHz, la bobine excitatrice est fixée dans l'entrefer et $H_1 = C^{te}$ durant l'expérience de R. P. E. et de R. M. N. Les photos prises montrent que le rapport des amplitudes est de l'ordre de 60 (fig. 2-24) tandis que le rapport prévu par la théorie était $\simeq 100$ ($N = 1$, $n = 18$, $\Delta H_n = 5{,}8$ Oe, $\Delta H_e = 2{,}15$ Oe). Ceci indique que le D. P. P. H. que nous avons utilisé comme échantillon n'est pas pur, ou qu'il a perdu une partie de ses centres paramagnétiques. Un calcul rapide montre dans notre cas, que le rapport de N/n est :

$$\frac{N}{n} = 60 \frac{\gamma_n}{\gamma_e} \frac{\Delta H_e}{\Delta H_n} \simeq \frac{1}{30}.$$

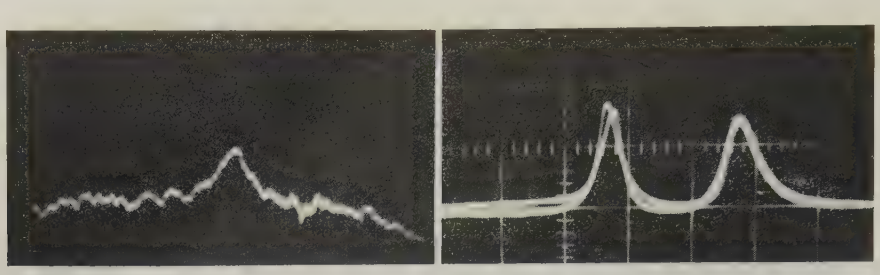


FIG. 2-24.

(a) R. M. N. (14 MHz) G = 1. *(b)* R. P. E. (14 MHz) G = $\frac{1}{20}$.

3-3-2 **Rapport de l'intensité du signal.** — L'intensité du signal absorption est en gros le produit de leur amplitude par leur largeur à mi-hauteur. Pour un champ H_1 de r. f. et une fréquence de Larmor donnés, le rapport de l'intensité des signaux de R. P. E. et de R. M. N. de même fréquence est :

$$R_1 = R_A \frac{\Delta H_e}{\Delta H_n} = \frac{M_0}{m} = \frac{N}{n} \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \simeq 22.$$

CHAPITRE III

APPAREILLAGE ET ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA D. R. DANS DIFFÉRENTS CHAMPS DIRECTEURS

Dans le premier chapitre (§ 2-1) nous avons montré que suivant le type de couplage entre les spins $\vec{A}$ et $\vec{B}$ et le signe de leurs rapports gyromagnétiques, la théorie de la D. R. prévoit des effets ainsi que des coefficients d'amplification différents.

1) Couplage scalaire : $P \simeq -f \frac{\gamma_B}{\gamma_A}$.

2) Couplage dipolaire dynamique : $P \simeq \frac{f}{2} \frac{\gamma_B}{\gamma_A}$.

3) Couplage dipolaire statique : $P = 1$.

Le but premier de mon travail était de mettre en évidence expérimentalement ces différents effets, de mesurer les coefficients d'amplification obtenus et de comparer leur valeur à celle prévue par la théorie. *On détermine ainsi le coefficient de fuite f qui caractérise le mécanisme de relaxation spin-réseau du système.* Deux autres objectifs m'ont guidé par la suite :

a) Utiliser le coefficient d'amplification pour étudier des raies nucléaires jusqu'ici inobservables.

b) Étudier l'influence de la valeur du champ directeur sur l'effet de polarisation dynamique.

Choix de l'échantillon. — Dans toutes mes expériences, les centres paramagnétiques étaient ceux du D. P. P. H. Pour les trois buts que je m'étais fixés, ce radical était intéressant.

1 Appareillages

Un appareillage de D. R. consiste essentiellement en une combinaison de deux spectrographes de R. M. simples. Le rapport de fréquences des deux spectrographes est imposé, il est égal à celui des rapports gyromagnétiques soit d'ordre de 660 pour une expérience portant sur des électrons et des protons. Le spectrographe à résonance électronique est nécessairement à forte puissance, la partie « résonance électronique » du montage doit donc être modifiée par rapport aux montages décrits au chapitre précédent. Il n'est d'ailleurs pas absolument essentiel de détecter la résonance électronique ; par contre, il faut prévoir un dispositif pour mesurer l'intensité du champ saturant au niveau de l'échantillon étudié.

Le spectrographe de R. M. N. est suivant le champ directeur choisi, l'un de ceux décrits au chapitre précédent. Dans tous les cas, la disposition des deux spectrographes est telle qu'au niveau de l'échantillon, les deux champs R. F. et le champ directeur forment un trièdre trirectangle. Enfin, j'ai réalisé un dispositif de refroidissement de l'échantillon, car la forte puissance du spectrographe électronique provoque toujours un échauffement susceptible de fausser les mesures, ou de provoquer la décomposition de l'échantillon.

Je décris ici en détail les différents montages pour mes expériences de D. R. dans différents champs directeurs.

1-1 **En champ fort** ($H_0 = 3\,300$ Oe). — La fréquence électronique est alors $\nu_e = 9\,250$ MHz et la fréquence nucléaire $\nu_n = 14$ MHz.

A) **Le spectrographe à 3 cm de forte puissance** est celui déjà utilisé dans le laboratoire pour la résonance ferromagnétique [29] [30]. Le champ hyperfréquence au niveau de l'échantillon dans la cavité rectangulaire a été étalonné en fonction de la puissance de la source (carcinotron).

B) **Le spectrographe 14 MHz de R. M. N.** — a) *Cas de R. M. N. des protons de D. P. P. H. solide* ($T_2 \simeq 2.10^{-4}$ sec). — Le spectrographe est l'autodyne du type Gabillard et Wang décrit au chapitre précédent paragraphe 2-2.

b) *Cas de R. M. N. du proton du benzène dans une solution benzénique de D. P. P. H.* ($T_2 \simeq 10^{-2}$ sec). — Les temps de relaxation spin-réseau d'un liquide, même s'il contient des impuretés paramagnétiques sont en effet relativement longs. Dans le cas des expériences décrites ici :

$$T_1 = T_2 \simeq 10^{-2} \text{ sec.}$$

Dans ces conditions, notre autodyne, même réglé au minimum de niveau, risquait de saturer la R. M. N. Pour avoir la certitude de ne pas saturer la raie de R. M. N. de l'échantillon, j'ai donc remplacé le spectrographe autodyne par un dispositif à bobines croisées, l'une émettrice, l'autre réceptrice, analogue au montage de F. Bloch.

Disposition de ces deux sources de fréquence au niveau de l'échantillon étudié. — a) *Cas de la R. M. N. du proton de D. P. P. H. solide* (fig. 3-1). — L'échantillon est placé à l'intérieur d'une cavité rectangulaire dans la région du champ magnétique hyperfréquence maximal. La self du circuit oscillant de 14 MHz est bobinée sur cette cavité autour de l'échantillon ; une fente sur la cavité de 2 mm × 55 mm le long de la ligne de courant hyperfréquence nul, permet une pénétration suffisante du champ 14 MHz sans trop amortir la cavité ($Q \simeq 2\,000$).

b) *Cas de R. M. N. du proton de solvant de la solution de D. P. P. H. diluée.* — L'échantillon est contenu dans un tube en verre de diamètre $\varnothing = 4{,}5$ mm, qui est placé à l'intérieur d'une bobine réceptrice de 14 MHz. Cette bobine est située à l'intérieur de la cavité (fig. 3-2), sa position peut être ajustée au moyen d'un système à vis et glissière traversant la fente de la cavité. Cette bobine a pour diamètre $D_{int} = 5$ mm et pour longueur $l = 7$ mm ; son facteur de surtension est augmenté par un montage à réaction (autodyne fonctionnant en multiplicateur de Q). La bobine excitatrice est bobinée autour de la cavité, elle est alimentée par un générateur H. F.

FIG. 3-1.

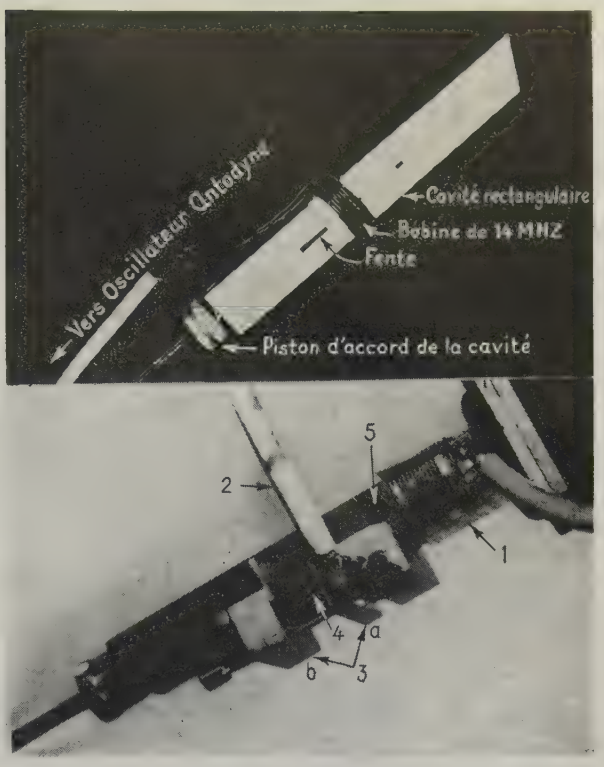


FIG. 3-2.

1. Bobine excitatrice.
2. Sortie de la bobine réceptrice.
3. Glissière : *a)* Partie mobile : *b)* Partie fixe.
4. Fente.
5. Orifice d'entrée de l'échantillon.

1-2 **En champ faible.** — Dans ce domaine, j'ai fait deux séries d'expériences, l'une dans un champ directeur de 10 Oe, l'autre dans un champ directeur de 19,3 Oe.

Pour $H_0 = 10$ Oe la fréquence électronique est alors $\nu_e = 28$ MHz ;
la fréquence nucléaire est $\nu_n = 42{,}57$ kHz.

Pour $H_0 = 19{,}3$ Oe la fréquence électronique est $\nu_e = 54$ MHz ;
la fréquence nucléaire est $\nu_n = 82$ kHz.

A) **Spectrographes de R. P. E. forte puissance,** munis d'un dispositif pour mesurer l'intensité du champ saturant au niveau de l'échantillon étudié.

a) $H_0 = 10$ *Oe.* — Le spectrographe comporte un émetteur de forte puissance (Heathkit type Dx 100 de 100 W) opérant dans la bande de fréquence de 27 à 30 MHz. L'impédance de sortie est adaptée à une

bobine émettrice de quatre spires au moyen d'un pont diviseur de tension à capacités. Le champ saturant est mesuré par une bobine de deux spires coaxiale à la bobine émettrice et placée au voisinage de l'échantillon. Le f. e. m. induite est ensuite détectée et mesurée (fig. 3-3).

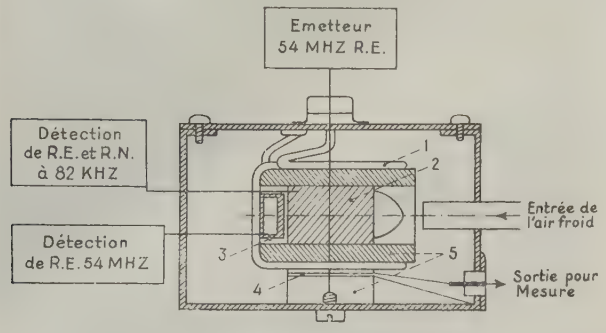


FIG. 3-3.

1. Bobine émettrice 54 MHz.
2. Bobine 82 KHz.
3. Bobine réceptrice 54 MHz.
4. Bobine « Pick-up » pour mesure H_1.
5. Support en terffon.

La détection de la raie de R. P. E. (28 MHz) est assurée par une bobine réceptrice accordée à la fréquence de l'émetteur puis un pont de détecteur synchrone constitué par quatre diodes (G 500) (fig. 3-4).

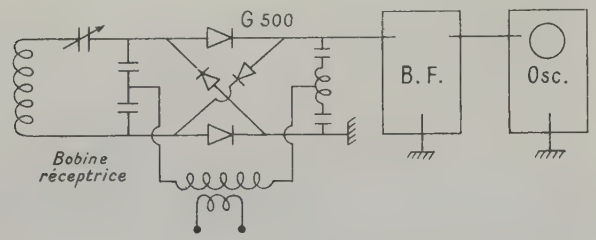


FIG. 3-4. — *Tension référence (28 MHz).*

b) $H_0 = 19{,}3$ *Oe.* — Ici l'émetteur de forte puissance (Heathkit type VHFI de 120 W) opère dans la bande de fréquence de 52 à 56 MHz. L'impédance de sortie est adaptée à une bobine émettrice de deux spires au moyen d'un pont diviseur de tension capacitif ; le dispositif pour mesurer le champ saturant est le même que le cas précédent. La détection de la raie de R. P. E. (54 MHz) est assurée par une bobine réceptrice dont la surtension est augmentée par un circuit de réaction : c'était en fait un de mes montages autodyne mais réglé au-dessous de la limite d'accrochage.

B) **Le spectrographe de la R. M. N.** — La détection de la raie de R. M. N. dans les deux cas est constituée par le spectrographe « Look-in » décrit au chapitre précédent, paragraphe 2-2-1. L'autodyne est du type Colpitts (§ 2-2).

Pour $H_0 = 10$ Oe elle fonctionne à 42,57 kHz.
Pour $H_0 = 19{,}3$ Oe elle fonctionne à 82 kHz.

C) **La disposition des deux sources de fréquence au niveau de l'échantillon étudié est la même dans les deux cas.** — La figure 3-3 montre la disposition des bobines autour de l'échantillon, les fréquences indiquées sont celles de l'expérience de D. R. dans un champ directeur $H_0 = 19{,}3$ Oe.

1-3 **Dispositif de refroidissement de l'échantillon étudié.** — Le refroidissement de l'échantillon est assuré par l'injection d'un courant d'azote froid, obtenu par l'ébullition d'azote liquide (fig. 3-5) ; le débit du courant d'air froid est réglable.

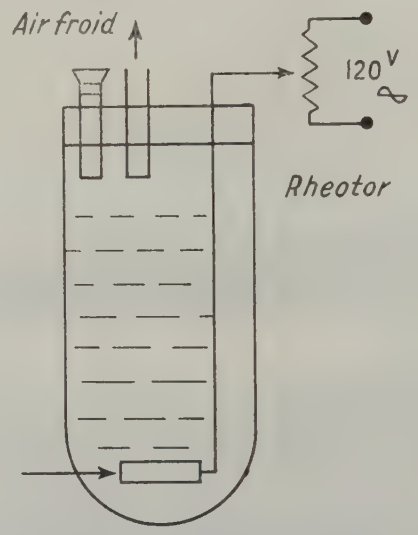


FIG. 3-5. — *Résistance chauffante.*

2 Étude expérimentale de la D. R. dans différents champs directeurs

2-1 **Résultats des expériences de l'étude du D. P. P. H. solide.** — 2-1-1 **Expérience en champ fort :** $H_0 = 3\,300$ Oe, $\nu_e = 9\,250$ MHz, $\nu_n = 14$ MHz (*C. R.*, 1960, **250**, 700). — L'appareillage est décrit au paragraphe 1-1.

En absence du champ hyperfréquence, on observe la raie de R. M. N. avec un rapport signal/bruit de l'ordre 2 (fig. 3-6 *a*) ; la flèche indique la position de la raie. Lorsqu'on établit le champ hyperfréquence, la raie de R. M. N. est amplifiée progressivement et se rétrécit légèrement. Pour une puissance hyperfréquence de 3 W (fig. 3-6 *b*) le coefficient d'amplification est de 16,

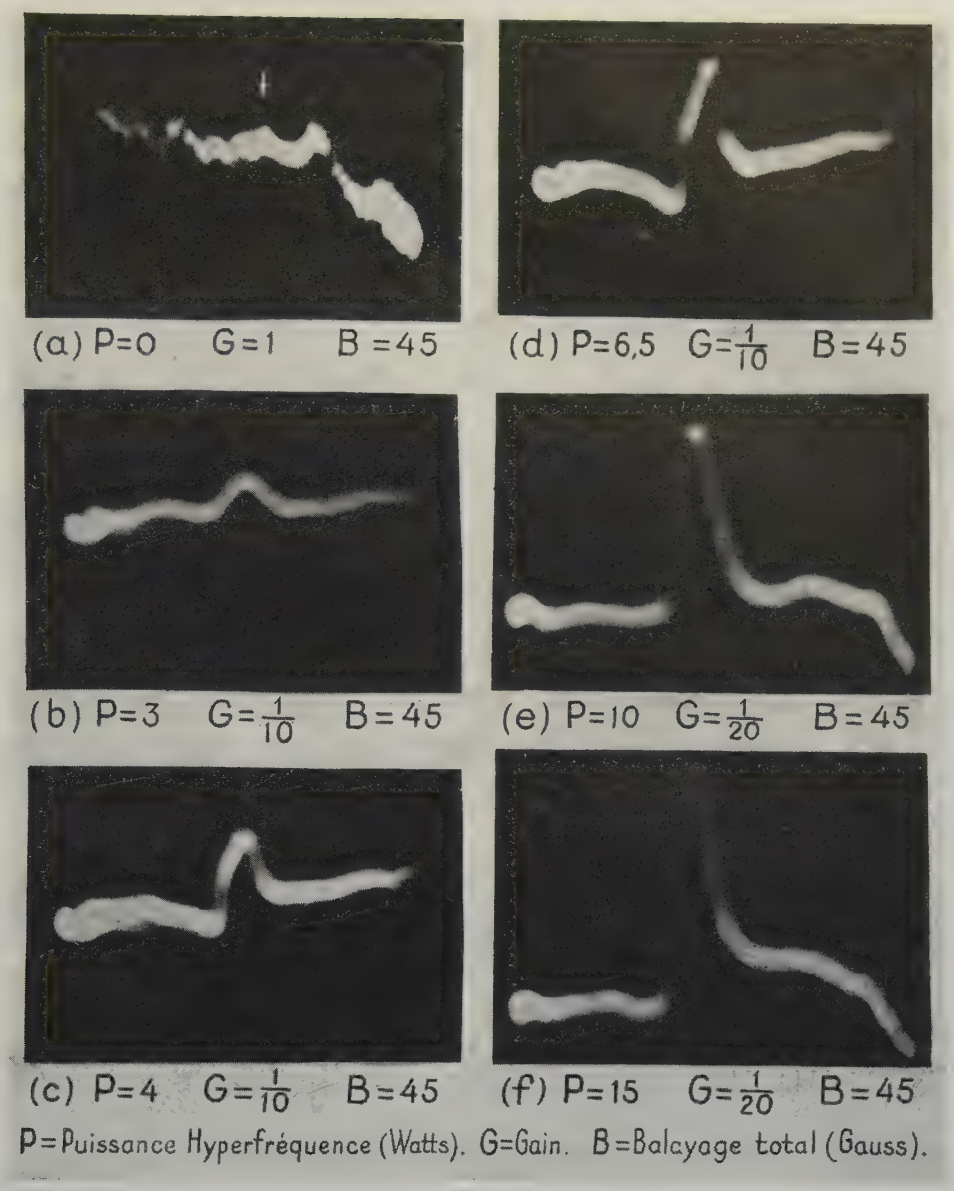


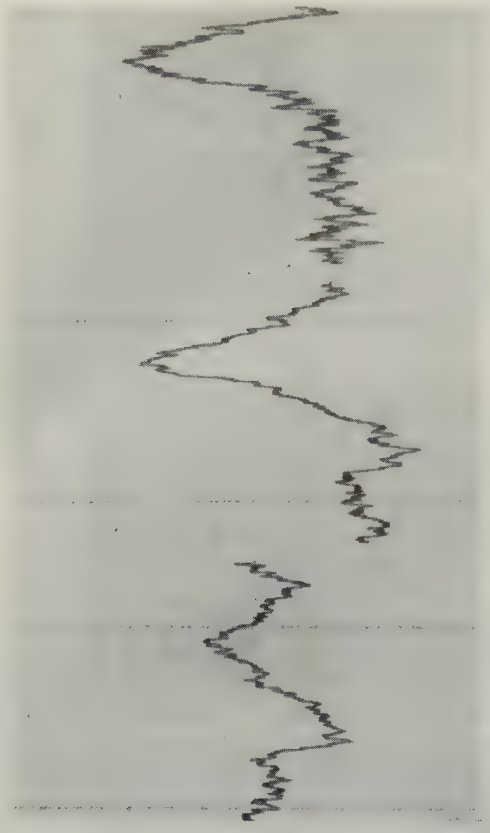
FIG. 3-6.

et la largeur de raie est passée de 5,8 Oe à 5,6 Oe. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par G. Berthet et R. Gendrin [26]. Lorsque la puissance hyperfréquence dépasse 3 W le signal se déforme (fig. 3-6 *c*, *d*). Il apparaît comme la superposition de la raie d'absorption et d'une faible raie d'émission. La raie d'absorption est centrée à ($5 \pm 0{,}5$ Oe) au-dessus du champ de R. P. E., la raie d'émission à ($5 \pm 0{,}5$ Oe) au-dessous. Cette déformation du signal résulte de la superposition au signal nucléaire d'un signal électronique « à deux quanta » analogue à ceux étudiés par Winter [31]. Le signal parasite n'existe que si le champ magnétique 14 MHz a une composante parallèle au champ directeur et il peut être réduit en améliorant la perpendicularité de la bobine 14 MHz par rapport au champ directeur. La figure 3-6 *e*, *f* montre le signal de R. M. N. amélioré par une puissance de 10 W et de 15 W. A 15 W le coefficient d'amplification est alors d'environ 125 par rapport à l'amplitude de R. M. N. en absence du champ hyperfréquence et sa largeur se trouve réduite à 5,06 Oe.

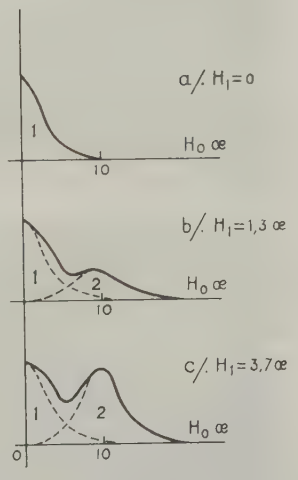
2-1-2 **Expérience dans un champ directeur faible.**

a) $H_0 = 10$ *Oe* (*Colloque Amp.*, 1960, Pise). — L'appareillage est décrit au paragraphe 1-2.

Au champ directeur très faible, l'effet à deux quanta



Signaux intégrés.



Le champ de balayage lent est de 0 à 20 Oe.
(1) R. P. E. à 42,57 kHz ; (2) R. M. N. à 42,57 kHz.

FIG. 3-7. — *Signaux enregistrés au « Look-in ».*

que nous avons vu précédemment dans un champ directeur de 3 300 Oe disparaît car $\omega_n \ll \omega_e$, d'où $\omega_e \pm \omega_n \simeq \omega_e$; l'effet des raies d'absorption et d'émission se compense. On peut donc obtenir une raie de R. M. N. sans déformation pour une saturation complète de la raie R. P. E. Le champ directeur est balayé de 0 à 20 Oe ; au cours de ce balayage pour chaque amplitude H_{1s} du champ r. f. 28 MHz, le « Look-in » détecte d'abord la résonance électronique à 42,57 kHz ; pour cette raie, le maximum d'absorption est pour un champ directeur nul, car la largeur de raie est supérieure au champ de résonance [20] (voir ch. Ier, § 1-2-2 l'équation de Bloch modifiée pour ce cas). Le spectrographe détecte ensuite la résonance des protons à la même fréquence (champ directeur $H_0 = 10$ Oe). En absence d'effet Overhauser ($H_{1s} \simeq 0$) le signal de résonance nucléaire à 42,57 kHz trop faible est confondu avec l'aile de la raie électronique de même fréquence (fig. 3-7 *a*). Lorsqu'on établit la puissance 28 MHz, l'intensité de la raie nucléaire se trouve amplifiée tandis que celle de la raie électronique à 42,57 kHz reste constante ; elles se superposent pour former une structure à deux composantes. Au fur et à mesure que la puissance augmente, la raie nucléaire est amplifiée progressivement conformément à la théorie de l'effet Overhauser. Quand $H_{1s} = 3{,}7$ Oe l'amplitude de la raie nucléaire est presque égale à celle de la raie électronique de même fréquence (fig. 3-7 *c*) ; sa largeur à mi-hauteur est de $\Delta H_n \simeq 3{,}5 \pm 0{,}2$ Oe. Simultanément, la raie électronique à 28 MHz diminue et s'élargit progressivement par effet de saturation, elle disparaît quand $H_{1s} = 3{,}7$ Oe ; on vérifie ainsi que dans ces conditions la saturation de la raie électronique est complète ($N_+ = N_-$).

b) $H_0 = 19{,}3$ *Oe* (*C. R.*, 1961, **252**, 1765). — L'appareillage est décrit au paragraphe 1-2.

Dans le but de mieux séparer le signal nucléaire du signal électronique de même fréquence et d'éviter les phénomènes parasites (effet à deux quanta que nous avons observé en champ fort, § 2-1-1), j'ai adopté un champ directeur plus fort ($H_0 = 19{,}3$ Oe). Pour chaque valeur de la puissance, j'ai enregistré le signal nucléaire à 82 kHz et le signal électronique à 54 MHz et j'ai mesuré leur largeur et leur amplitude. J'ai aussi enregistré le signal électronique à 82 kHz (maximum d'absorption au champ directeur nul) et sa comparaison avec le signal nucléaire de même fréquence me permettait de mesurer le coefficient d'amplification, et par suite de déterminer le coefficient de fuite f (ch. Ier, Introduction).

Lorsque le niveau de l'émetteur de puissance est très faible ($H_1^2\gamma_e^2T^2 \ll 1$), la raie nucléaire à 82 kHz est inobservable et la raie électronique de même fréquence a une largeur entre points d'inflexion de $\Delta H_e = 1{,}1$ Oe, le rapport signal/bruit est de 25 environ (fig. 3-8), la raie électronique à 54 MHz a pour largeur $\Delta H_E = 1{,}18$ Oe. Lorsqu'on augmente le niveau de l'émetteur ($H_{1s} = 0{,}67$ Oe) la raie nucléaire à 82 kHz

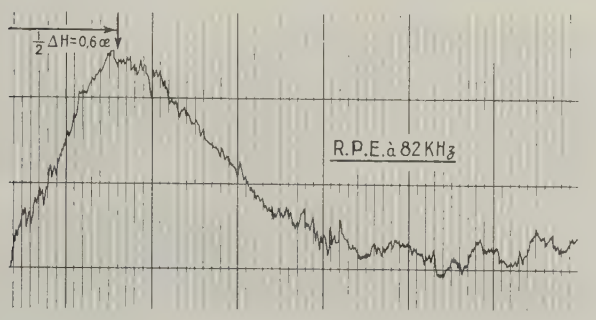


FIG. 3-8. — *R. P. E. à 82 kHz.*

apparaît puis est amplifiée progressivement (fig. 3-9). En même temps la raie électronique 54 MHz s'élargit ($\Delta H_E = 1{,}2$ Oe) et son amplitude décroît de 20 p. 100 environ. Les deux raies ont d'abord sensiblement la même largeur (pour $H_{1s} = 1{,}33$ Oe, $\Delta H_n = 1{,}34$ Oe,

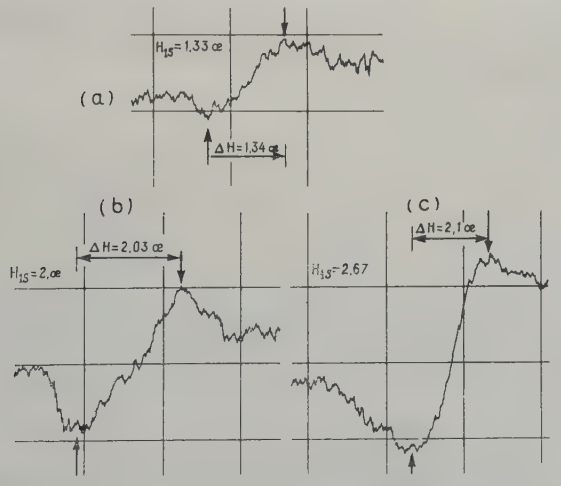


FIG. 3-9. — *Polarisation dynamique des protons de D. P. P. H. solide à 82 kHz.*

$\Delta H_E = 1{,}33$ Oe). L'amplitude de la raie nucléaire croît rapidement dans la région $1{,}35 < H_{1s} < 2{,}67$ Oe puis elle atteint un palier (fig. 3-11) et sa largeur se stabilise à $\Delta H_n = 2{,}1 \pm 0{,}1$ Oe (fig. 3-10) tandis que l'amplitude de la raie électronique 54 MHz continue à décroître uniformément et sa largeur ΔH_E continue à croître et devient très supérieure à ΔH_n.

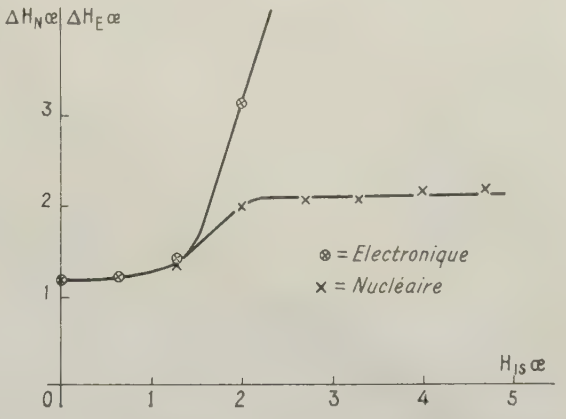


FIG. 3-10. — *Variation de la largeur des raies de la R. P. E. (54 MHz) et R. M. N. (82 kHz) en fonction de H_{1s}.*

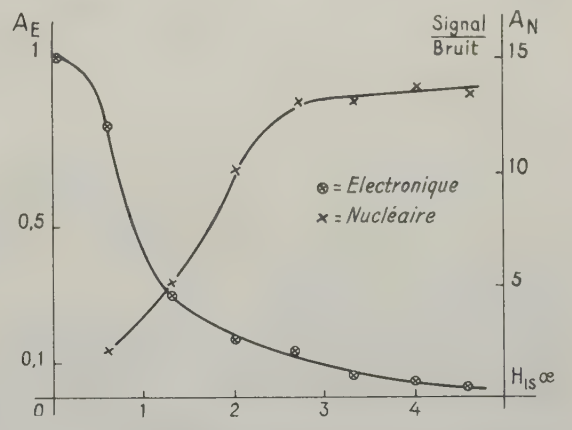


FIG. 3-11. — *Variation de l'amplitude des raies de la R. P. E. (54 MHz) et R. M. N. (82 kHz) en fonction de H_{1s}.*

2-2 **Discussion des résultats obtenus par la D. R. des protons du D. P. P. H. solide dans différents champs directeurs.** — La discussion portera essentiellement sur les résultats obtenus pour des champs directeurs de $H_0 = 3\,300$ Oe et $H_0 = 19{,}3$ Oe, les signaux obtenus avec $H_0 = 10$ Oe étant difficilement mesurables avec précision.

2-2-1 **Nature de l'effet de polarisation dynamique.** — Dans les trois cas, l'effet observé est une amplification du signal d'absorption nucléaire sans retournement. Il s'agit donc de l'effet Overhauser proprement dit prévu par la théorie de D. R. (ch. Ier, § 2-1-1) dans le cas d'un couplage scalaire. Ceci confirme la nature scalaire du couplage électron-noyau du D. P. P. H.

2-2-2 **Mesure du coefficient d'amplification.** — A) LOI DE VARIATION DE L'AMPLITUDE EN FONCTION DU CHAMP H_{1s} SATURANT LA RÉSONANCE ÉLECTRONIQUE. — Le fait que les signaux nucléaires atteignent un palier (fig. 3-11) indique que la saturation de la raie

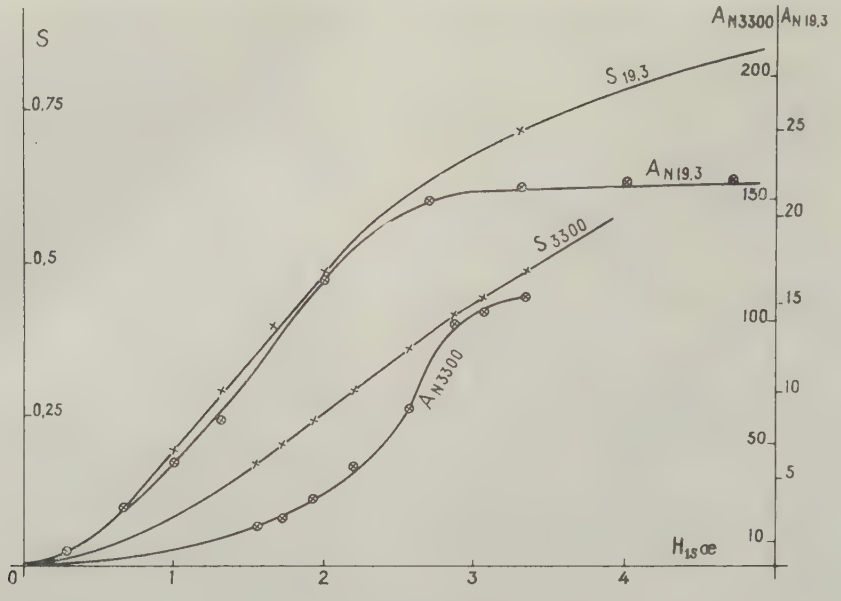


FIG. 3-12. — *Loi de la saturation.*

$$S = \frac{1}{1 + \left(\frac{\Delta H}{H_{1s}}\right)^2} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \Delta H_{19,3} \quad 2,1 \text{ Oe} \\ \Delta H_{3\,300} = 3,45 \text{ Oe.} \end{cases}$$

⊗ : points expérimentaux.

électronique était complète et que j'ai atteint l'effet Overhauser maximal. D'autre part les résultats obtenus dans ces deux cas s'interprètent bien par une loi de saturation de la forme (fig. 3-11) :

$$S = \frac{1}{1 + \left(\frac{\Delta H_e}{H_{1s}}\right)^2} \quad \text{avec} \quad \Delta H_e = \frac{2}{\gamma_e T} \quad (T_1 = T_2).$$

$$H_{1s} = 2H_1 \cos \omega t.$$

On voit (fig. 3-12) par le décalage des deux courbes que le champ de saturation H_{1s} dépend du champ directeur appliqué ; ce phénomène est corrélatif à la variation de la largeur, donc du T_2, de la raie électronique en fonction du champ directeur que j'ai étudiée au chapitre précédent (§ 3-2, fig. 2-22) :

$H_0 =$ 19,2 Oe $\Delta H_e = 2,1$ Oe $H_{1s} = 2$ Oe
$H_0 = 3\,300$ Oe $\Delta H_e = 3,45$ Oe $H_{1s} = 3,3$ Oe avec S=0,48

B) Valeur du coefficient d'amplification maximal. — *a)* Dans l'expérience en champ fort, le signal nucléaire en absence d'effet Overhauser est détectable. J'ai donc pu mesurer le coefficient d'amplification en amplitude, obtenu par polarisation dynamique. La figure 3-6 *f* montre que le coefficient d'amplification maximal obtenu est de 125 pour une puissance de saturation de 15 W ($H_{1s} \simeq 3,3$ Oe) ce qui correspond à un facteur de saturation :

$$S = \frac{1}{1 + \left(\frac{\Delta H_e}{H_{1s}}\right)^2} = \frac{1}{1 + \left(\frac{3,45}{3,3}\right)^2} \simeq 0,48$$

et le signal de R. M. N. se rétrécit de 5,8 Oe à 5,1 Oe autrement dit en tenant compte du rétrécissement du signal on n'a obtenu qu'un coefficient d'amplification réelle de la R. M. N. des protons de D. P. P. H. de $125 \times 5,1/5,8 \neq 110$.

b) Dans les expériences en champ faible, le signal nucléaire de D. P. P. H. en absence d'effet Overhauser est trop faible pour être détecté. Je ne pouvais donc mesurer directement le coefficient d'amplification. Par contre, nous avons vu (ch. II, § 3-3-2) que le rapport de l'intensité du signal de R. P. E. et R. M. N. de même fréquence est : $R_1 = M_0/m_0 \simeq 22$; autrement dit la comparaison de l'intensité du signal nucléaire amplifié au signal électronique de même fréquence nous permet d'évaluer ensuite le coefficient d'amplification de la polarisation dynamique obtenu. Le fait que le signal nucléaire atteigne un palier (fig. 3-11) indique que la saturation de la raie électronique (54 MHz) était complète ($H_{1s} = 2,67$ Oe) et que j'ai atteint l'effet Overhauser maximal. La comparaison de l'intensité du signal nucléaire maximal à celle du signal électronique de même fréquence indique que ces deux intensités sont égales. Il en résulte que le coefficient d'amplification maximal obtenu est : $P = M_0/m_0 = 22$ avec un facteur de saturation de :

$$S = \frac{1}{1 + \left(\frac{\Delta H_e}{H_{1s}}\right)^2} = \frac{1}{1 + \left(\frac{2,1}{2,67}\right)^2} = 0,63.$$

2-2-3 **Coefficient de fuite *f*** (ch. 1er, Introduction). — La théorie de la D. R. que j'ai décrite au chapitre premier suppose que la saturation des transitions électroniques était complète ($N_+ = N_-$), c'est-à-dire que le facteur de saturation vaut $S = 1$. Mais dans la pratique, il est impossible d'obtenir un champ H_{1s} de r. f. infini ; on est donc obligé de tenir compte de S dans toutes les relations obtenues dans la théorie de la D. R. Dans notre cas de couplage scalaire par exemple, le coefficient d'amplification prévu par la théorie de la D. R. devient :

$$P = fS\frac{\gamma_e}{\gamma_n}.$$

a) *Cas* $H_0 = 3\,300$ *Oe.* — Le coefficient d'amplification maximal prévu par la théorie de la D. R. pour un champ de saturation $H_{1s} = 3{,}3$ Oe est :

$$P = fS\left|\frac{\gamma_e}{\gamma_n}\right| = 0{,}48 \times 660f \simeq 322f$$

le coefficient de fuite est alors : $f = 110/322 = 0{,}34$.

b) *Cas* $H_0 = 19{,}3$ *Oe.* — Le coefficient d'amplification maximal prévu par la théorie de la D. R. pour un champ de saturation $H_{1s} = 2{,}67$ Oe est :

$$P = fS\left|\frac{\gamma_e}{\gamma_n}\right| = 0{,}63 \times 660f \simeq 415f$$

le coefficient de fuite est alors : $f = 22/415 \simeq 0{,}05$.

On voit que le mécanisme de relaxation spin-réseau des protons par l'intermédiaire des électrons est plus puissant en champ fort qu'en champ faible, ce qui rend la polarisation dynamique des protons de D. P. P. H. plus efficace en champ fort qu'en champ faible. Je pense que ceci est dû à la raison suivante : en champ directeur fort, les niveaux Zeeman des différents spins (électron $\vec{S}$, proton $\vec{I}_H$, azote $\vec{I}_N$, etc.) sont bien séparés (fig. 3-13 *a*). La relaxation spin-réseau des spins I_H par l'intermédiaire de l'électron garde une proportion importante ($f_{3\,300} = 0{,}34$). Par contre en champ directeur faible ($H_0 = 19{,}3$ Oe), l'écart entre les niveaux Zeeman des protons et des azotes devient de l'ordre de grandeur de la largeur des niveaux (fig. 3-13 *b*). Dans ce cas l'échange d'énergie entre les spins $\vec{I}_H$ et $\vec{I}_N$ devient considérable [32] (les noyaux d'azote jouent ici un rôle important dans le mécanisme de relaxation spin-réseau des protons) et diminue ainsi en valeur relative l'action de la relaxation spin-réseau des protons par l'intermédiaire des électrons ($f_{19,3} = 0{,}05$). Ceci explique bien que la polarisation dynamique des protons du D. P. P. H. est plus efficace en champ fort qu'en champ faible.

2-2-4 **Largeur du signal nucléaire.** — A) VARIATION DE LA LARGEUR DU SIGNAL NUCLÉAIRE EN FONCTION DU CHAMP H_{1s} SATURANT LA RÉSONANCE ÉLECTRONIQUE. — a) *En champ fort* ($H_0 = 3\,300$ Oe). — Nous avons vu que la largeur de raie nucléaire diminue lorsque la puissance hyperfréquence augmente. Je donne ici une interprétation de ce phénomène en le reliant à la structure de la raie nucléaire que l'on peut résoudre à basse température [24] [27] [28]. Dans mes conditions expérimentales, cette structure n'était pas résolue, mais elle pouvait expliquer une partie de la largeur de raie. Je vais montrer que la saturation de la R. P. E. supprime cette cause d'élargissement. Pour interpréter la structure de la raie des protons du D. P. P. H., Gutowsky [24] a établi une théorie qui tient compte à la fois du couplage électron-noyau et du couplage d'échange entre électrons. L'échange intervient en réduisant par effet de moyenne le déplacement créé par le couplage électron-noyau. Gutowsky prévoit alors pour la résonance nucléaire une structure en plusieurs composantes dont le déplacement suit une loi de la forme :

$$\delta H = A\frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-}$$

δH étant le déplacement du champ directeur entre les composantes de la structure. N_+ et N_- sont les populations des deux états électroniques. A dépend des constantes de couplage de l'électron avec les noyaux.

On voit que si l'on égalise les populations des états électroniques par la saturation des transitions électroniques ($N_+ = N_-$), on annule les déplacements δH

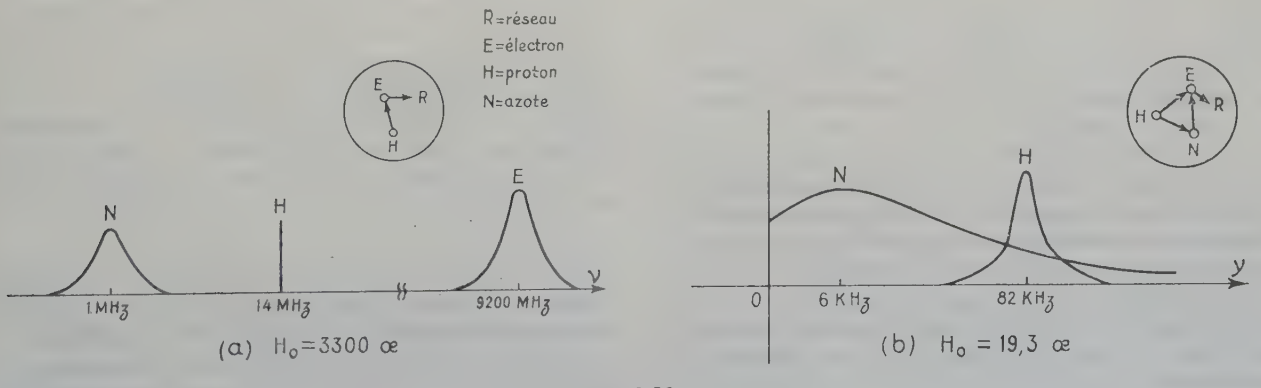


FIG. 3-13.

des différentes composantes de la structure ; autrement dit les composantes fusionnent en une raie unique ($\delta H = 0$). Dans nos conditions expérimentales, la structure n'est pas résolue et l'effet observé doit être un rétrécissement de la raie globale. En effet à la température de l'azote liquide et dans un champ directeur de 6 300 Oe [24] on observe une structure à deux raies séparées de 5 Oe. On prévoit que dans nos conditions expérimentales (température ordinaire et champ directeur de 3 300 Oe) cette séparation serait de l'ordre de $\delta H \simeq 0{,}6$ Oe ; or, le rétrécissement observé est bien de cet ordre. Ainsi la saturation de la R. P. E. a débarrassé la R. M. N. des protons du D. P. P. H. d'une cause d'élargissement ; ceci donne un intérêt supplémentaire à cette expérience. La largeur $\Delta H_n = 5{,}06$ Oe que l'on atteint pour une saturation complète de la R. P. E. représente la largeur individuelle des composantes de la structure.

b) *En champ faible* ($H_0 = 19{,}3$ Oe). — La figure 3-10 montre que lorsque H_{1s} croît la largeur de raie croît puis tend vers une valeur limite : ceci s'interprète par le fait que la raie électronique est beaucoup plus étroite que la raie nucléaire, le facteur d'amplification est alors beaucoup plus important au centre de la courbe d'absorption nucléaire que dans les ailes de cette courbe. Dès que la saturation de la raie de R. P. E est suffisante pour que $\Delta H_E > \Delta H_n$, ce phénomène parasite disparaît et le signal nucléaire prend sa largeur propre $\Delta H_n = 2{,}1 \pm 0{,}1$ Oe (fig. 3-9 *b*, *c*). Elle reste sensiblement constante lorsque la puissance de saturation continue à augmenter ; autrement dit, nous n'observons pas de rétrécissement de la raie nucléaire. Cette observation confirme bien la théorie du rétrécissement en champ fort décrite précédemment car dans le champ fort, les rétrécissements étaient dus à la suppression des déplacements paramagnétiques que j'ai décrite précédemment dans le cas de champ fort lorsqu'on sature la résonance électronique ; mais ici les déplacements paramagnétiques qui sont proportionnels au champ directeur sont négligeables et l'effet de rétrécissement ne peut se manifester. La largeur $\Delta H_n = 2{,}1 \pm 0{,}1$ Oe obtenue représente bien la largeur individuelle des composantes de la structure.

B) Variation de la largeur du signal nucléaire en fonction du champ directeur. — La double résonance permettant de détecter la résonance des protons même en champ directeur faible, j'ai pu faire une étude de la largeur de raie de cette résonance en fonction du champ directeur. Cette étude est parallèle à celle faite précédemment (ch. II, § 3-2) pour la R. P. E. La largeur de raie discutée ici est celle du signal obtenu pour une saturation complète de la R. P. E. Nous avons vu, en effet, que dans ces conditions, la largeur de raie est débarrassée de tout phénomène parasite ; elle représente bien la largeur individuelle des composantes de la structure de la raie R. M. N. des protons de D. P. P. H.

J'ai constaté qu'il y a une variation de la largeur de raie de R. M. N. en fonction du champ directeur appliqué analogue à celle de la R. P. E. (ch. II, § 3-2).

$H_0 = 3\,300$ Oe la largeur à mi-hauteur $\Delta H_n = 5{,}06$ Oe.
$H_0 = 19{,}3$ Oe la largeur entre points d'inflexion est :

$$\Delta H_n = 2{,}1 \pm \text{Oe}.$$

Je pense que la cause peut être la même dans les deux cas (R. P. E. et R. M. N.) ; l'anisotropie diamagnétique des cycles benzéniques crée au niveau des protons un champ fortement anisotrope proportionnel au champ directeur. D'où un élargissement de la raie de R. M. N. de la poudre du D. P. P. H. qui croît lorsque le champ directeur croît.

2-3 **Étude des solutions de D. P. P. H.** (*Colloque Amp.*, Leipzig, 1961). — Les expériences précédentes ont montré l'influence du champ directeur sur l'effet de polarisation dynamique des protons du D. P. P. H. solide. Dans tous les cas, l'effet observé était l'effet Overhauser par suite du caractère « scalaire » du couplage électron-noyau.

Dans les expériences suivantes, j'ai mis en évidence le couplage « dipolaire dynamique » dans des solutions de D. P. P. H. dans le benzène en obtenant un effet Overhauser inversé. D'autre part, j'ai étudié le passage progressif du couplage dipolaire dynamique au couplage dipolaire statique lorsqu'on fait varier la viscosité des solutions. L'appareillage est décrit au § 1-1.

2-3-1 **Solution dans le benzène pur.** — La concentration du D. P. P. H. dans le benzène est de M/15. En absence du champ hyperfréquence, la R. M. N. des protons de benzène est obtenue avec un rapport signal/bruit de l'ordre 25. Quand on augmente la puissance du champ hyperfréquence, elle reste sensiblement constante au début et diminue progressivement ensuite, elle disparaît pour la puissance hyperfréquence maximale disponible ($H_{1s} \simeq 3$ Oe) (fig. 3-14, solution 1). Ici on a observé effectivement un début d'effet Overhauser inversé ; mais la puissance hyperfréquence maximum dont nous disposons ($H_{1s} \simeq 3$ Oe) ne nous permet pas d'obtenir une raie sous forme d'émission ; car la largeur de la raie électronique de la solution de D. P. P. H. est beaucoup plus large que dans le cas du D. P. P. H. solide ($\Delta H_e = 18{,}3 \pm 0{,}2$ Oe). Ici, on ne peut donc saturer que partiellement la raie de R. P. E.

Toutefois, l'effet observé confirme bien la prévision de la théorie de D. R.

2-3-2 **Solutions visqueuses de D. P. P. H. Passage du couplage « dipolaire dynamique » au couplage « dipolaire statique ». Préparation des solutions de viscosité différente.** — La concentration du D. P. P. H. dans le benzène était de M/15 ; j'ai préparé neuf solutions de viscosité diffé-

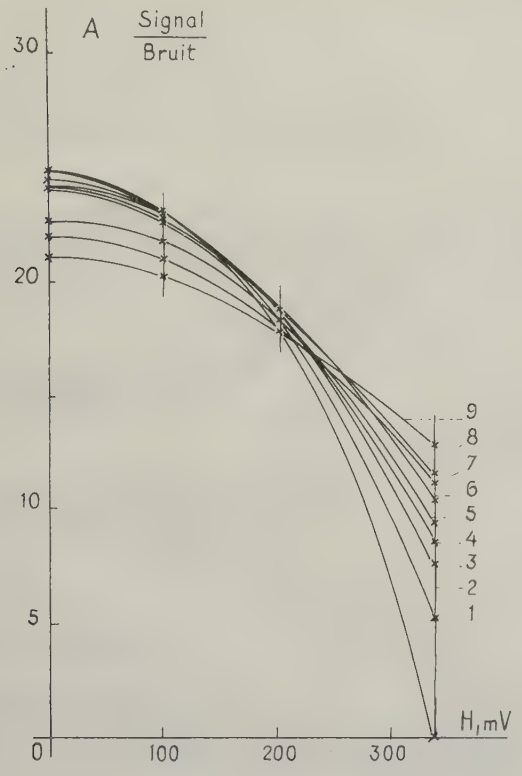


FIG. 3-14.

rente en dissolvant dans 3 cm³ de solution de D. P. P. H. respectivement :

30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 mg

de plexiglas, plus une solution très visqueuse (solution apparemment solide).

RÉSULTATS OBTENUS. — Les raies de R. P. E. et R. M. N. des protons du solvant dépendent un peu de la viscosité. Elles diminuent et s'élargissent très légèrement quand la viscosité augmente :

$\Delta H_E = 18{,}3 \pm 0{,}2$ Oe à $\Delta H_E = 19 \pm 8{,}2$ Oe
$\Delta H_N = 80 \pm 5$ à $\Delta H_N = 95 \pm 5$ mOe.

Quand on augmente la puissance du champ hyperfréquence, l'amplitude de la raie de R. M. N. des protons du solvant reste sensiblement constante au début, puis diminue progressivement ensuite (fig. 3-14). Pour la puissance maximale disponible ($H_{1s} \simeq 3$ Oe) on voit que la diminution de l'amplitude du signal varie en sens inverse de leur viscosité. La raie de R. M. N. de la solution très visqueuse reste sensiblement la même, autrement dit, il n'y a pas d'effet de polarisation.

DISCUSSION. — Le fait que l'effet Overhauser inversé varie en sens inverse de la viscosité et qu'il n'y a pas d'effet pour la solution très visqueuse montre bien qu'il n'y a pas d'effet de polarisation pour le type de couplage « dipolaire statique ».

3 Conclusion

3-1 **Vérification de la théorie de la double résonance.** — J'ai bien vérifié la théorie de la D. R. dans le cas :

$$\gamma_B < 0, \quad \gamma_A > 0 \quad (\vec{B} = \text{électron}, \ \vec{A} = \text{proton})$$

dans les différents types de couplage électron-noyau.

3-1-1 **Interaction du type scalaire prédominant** (chap. Ier, § 2-1-1). — Cas du D. P. P. H. solide (les spins $\vec{B}$ étant ceux des électrons libres, les spins $\vec{A}$ étant ceux des protons du D. P. P. H) où les centres paramagnétiques sont très concentrés et très délocalisés par suite d'une forte interaction d'échange. L'interaction de contact entre les noyaux et les électrons devient très considérable (beaucoup plus grande que l'interaction dipolaire).

J'ai obtenu effectivement un effet Overhauser direct comme prévoit la théorie de la D. R.

3-1-2 **Interaction du type « dipolaire dynamique »** (chap. Ier, § 2-1-2). — Cas du D.P.P.H. en solution liquide diluée ; le solvant est du benzène ($\vec{B}$: électron, $\vec{A}$: proton du solvant). Les ions paramagnétiques sont couplés avec les noyaux du solvant par l'interaction dipolaire. Par suite du mouvement Brownien, leur position relative et par conséquent l'interaction fluctuent en fonction du temps. Dans ce cas, comme les centres paramagnétiques sont peu concentrés, l'interaction de contact électron-noyau du solvant est faible devant leur interaction dipolaire. J'ai obtenu effectivement un effet Overhauser inversé comme prévoit la théorie de la D. R.

3-1-3 **Interaction du type « dipolaire statique »** (chap. Ier, § 2-1-3). — Cas du D. P. P. H. en solution solide diluée, le solvant est du benzène avec du plexiglas ($\vec{B}$ = électron, $\vec{A}$ = proton du solvant). Dans ce cas, les centres paramagnétiques (très dilués) interagissent avec les noyaux du solvant aussi bien par interaction de contact que dipolaire (très faible d'ailleurs) la théorie de la D. R. prévoit qu'il n'y a pas d'effet, et l'expérience confirme cette prévision.

3-2 **Étude de la polarisation dynamique des protons de D. P. P. H. solide dans des champs directeurs différents par la technique de la D. R.** — Grâce à la technique de D. R. j'ai pu étudier la raie de R. M. N. des protons de D. P. P. H. solide dans différents champs directeurs. Les résultats obtenus nous permettent d'élucider quelques propriétés physiques de la structure de la raie de R. M. N. de ce radical.

3-2-1 **Type de couplage électron-noyau** (§ 2-2-1). — Le type de couplage électron-noyau est bien du type « scalaire ».

3-2-2 **Mécanisme de relaxation spin-réseau des spins nucléaires dans différents champs directeurs** (§ 2-2-3). — La relaxation des spins nucléaires au réseau par l'intermédiaire des électrons s'effectue mieux en champ fort qu'en champ faible ($f_{3\,300} = 0{,}34$, $f_{19{,}3} = 0{,}05$) ; autrement dit la polarisation dynamique des protons de D. P. P. H. est plus efficace en champ fort qu'en champ faible.

3-2-3 **Vérification de la théorie de Gutowsky sur le déplacement paramagnétique de la structure à plusieurs composantes de la raie R. M. N. des protons de D. P. P. H.** (§ 2-2-4 A) — La variation de la largeur de raie en fonction de l'amplitude du champ saturant la R. P. E. est en bon accord avec la théorie de Gutowsky [24] qui par ailleurs interprète bien la structure de raie à basse température [27] [28].

3-2-4 **Propriété d'anisotropie des composantes de la structure de la raie R. M. N. des protons de D. P. P. H.** (§ 2-2-4 B). — La largeur des différentes composantes de la raie de R. M. N. de la poudre du D. P. P. H. présente une anisotropie analogue à celle de R. P. E.

$H_0 = 3\,300$ Oe, $\Delta H_N = 5{,}06 \pm 0{,}1$ Oe à mi-hauteur.
$H_0 = 19{,}3$ Oe, $\Delta H_N = 2{,}1 \pm 0{,}1$ Oe (entre points inflexion).

BIBLIOGRAPHIE

1. Overhauser (A. W.). — *Phys. Rev.*, 1952, **92**, 411.
2. Abragam (A.). — *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 1429.
3. Solomon (I.). — *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 559.
4. Abragam (A.), Solomon (I.) et Combrisson (J.). — *C. R.*, 1957, **245**, 157.
5. Abragam (A.), Solomon (I.) et Combrisson (J.). — Brevet 1960.
6. Breit (G.) et Rabi (I. I.). — *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 2082.
7. Wintfield (G.) et Redfield (A. G.). — *Phys. Rev.*, 1957, **106**, 918.
8. Abragam et Purcelle (E. M.). — *Nuovo Cimento*, 1957, n° 3, 961.
9. Kittel (C.). — *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 589.
10. Abragam (A.) et Protor (W. G.). — *C. R.*, 1958, **246**, 2253.
11. Becherer (R.). — Thèse 1961.
12. Office of naval research, special technical repport, n° 16.
13. Volters (W. K.). — *Electronics*, mars 1951.
14. Berthet (G.). — Thèse 1957.
15. Thomas. — *Theory and designe of oscillators.*
16. Grivet (P.) et Blaquier. — *Colloque Ampère* (Leipzig), 1961.
17. Michot (J.). — Diplôme d'études (Paris), 1958.
18. Pake (G. E.), Townsend (J.) et Weissman (S. I.). — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 682.
19. Lloyd (J. P.) et Pake (G. E.). — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 579.
20. Codrington, Olds et Torrey. — *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 667.
21. Garstens (M. A.), Singer (L. S.) et Ryan (A.). — *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 53.
22. Loth (P. J.) et Eia (G.). — *Acta Chem. Scand.*, 1958, **12**, 1525.
23. Selwood. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 1727.
24. Gutowsky (H. S.), Kasumoto (H.), Brown (T. H.) et Anderson (D. H.). — *J. Chem. Phys.*, 1959, **30**, 560.
25. Berthet (G.) et Reimann (R.). — *C. R.*, 1958, **246**, 1830.
26. Berthet (G.) et Gendrain (R.). — *Arch. Sc.*, 1958, **11**, 272.
27. Hervé (J.) et Reimann (R.). — *R. D. Spence Colloque Amp. Pise*, septembre 1960.
28. Pake (G. E.) et Anderson (M. E.). — *Chem. Phys.*, 1960, **33**, 1581.
29. Hervé (J.), Pescia (J.) et Sauzade (M.). — *C. R.*, 1959, **249**, 1486.
30. Hervé (J.) et Sauzade (M.). — *C. R.*, 1960, **250**, 82.
31. Winter (J.). — *J. Phys. Rad.*, 1958, **19**, n° 11, 802.
32. Winter (J.). — *C. R.*, 1959, **249**, 1346.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Action d'un champ électromagnétique sur la résonance quadrupolaire, et la résonance magnétique nucléaire

Vu et approuvé :
Paris, le 7 novembre 1962.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE.

Y. H. TCHAO

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant :* G. Masson

Dépôt légal : 1963, 4e trimestre, n° d'ordre 4081, masson et cie, éditeurs, paris
Printed in France. imprimerie barnéoud s. a., laval, n° 4757. — 11-1963.

Thèse publiée par les *ANNALES DE PHYSIQUE*, 13e Série - Tome 8, 1963